

DERWENT-ACC-NO: 2004-237634

DERWENT-WEEK: 200422

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photo-responsive high-molecular compound for
optical recording medium used in optical recording
reproducing device, includes photo-responsive group and
linear mesogen group that are respectively bonded as
side chains

INVENTOR: KAWANO, K; MARUYAMA, T ; MINABE, J ; YASUDA, S

PATENT-ASSIGNEE: FUJI XEROX CO LTD[XERF]

PRIORITY-DATA: 2003JP-0126692 (May 1, 2003) , 2002JP-0167796 (June 7, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>US 20040029038 A1</u>	February 12, 2004	N/A
032 G03C 001/492		
JP 2004059897 A	February 26, 2004	N/A
037 C08G 063/181		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
US20040029038A1	N/A	2003US-0454690
June 5, 2003		
JP2004059897A	N/A	2003JP-0126692
May 1, 2003		

INT-CL (IPC): C08G063/181, C08L067/02 , G02B005/32 , G03C001/492
,
G03C001/73 , G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: US20040029038A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A photo-responsive high-molecular compound comprises a photo-responsive group which is geometrically isomerized by light

radiation,
and a liquid crystal linear mesogen group. The photo-responsive
group and the
linear mesogen group are respectively bonded as side chains.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(a) a photo-responsive high-molecular composition comprising a photo-responsive
high-molecular compound in which a photo-responsive group to be
geometrically
isomerized by light radiation is bonded as a side chain, and a
photo-unresponsive high-molecular compound in which a liquid crystal
linear
mesogen group is bond as a side chain;

(b) a dicarboxylic acid monomer of formula (1); and

(c) a polyester of formula (4) comprising a repeat unit of formula
(6) or (10).

(Structure (1) and (4), page 22) (Structures (6) and (10), PAGE 23)

X = lower alkyloxy group, optionally substituted benzyloxy group,
optionally
substituted phenyloxy group, acid residue of lower fatty acid, acid
residue of
optionally substituted benzoic acid, or halo;

Y = H or lower alkyl group;

Z = H, Me, methoxy group, cyano group, or nitro group;

m = 1-3;

n = 2-18;

R = HC chain which may contain at least one of optionally substituted
aromatic
group or optionally substituted aliphatic group, preferably
functional group of
formula (5);

p = 5-2000;

U = H, halo, optionally substituted lower alkyl group, optionally
substituted
lower alkenyl group, or optionally substituted lower alkynyl group;

T = direct bond, sulfone bond, sulfoxide bond, ether bond, thioether

bond,
substituted imino bond, or ketone bond;

$q = 1-4;$

$l = 2-18;$

$Y' = Y;$

$Z' = Z;$

$m' = m;$

$n = n;$

R1 = structural unit capable of forming liquid-crystalline or crystalline polymer;

R2 = structural unit capable of forming amorphous polymer.

x, y, r and s respectively represent abundance ratios of the repeat unit and fulfill the following relationships: x is greater than 0 but at most 1, y is at least 0 but less than 1, and $x + y = 1$, r is at least 0 but at most 1, s is at least 0 but at most 1, and $r + s = 1$. (Structure (5), page 22)

USE - For optical recording medium used in optical recording reproducing device for recording and/or reproducing information (claimed).

ADVANTAGE - The inventive photo-responsive high-molecular compound can be increased in layer thickness while maintaining high recording sensitivity and high diffraction efficiency. It can also prevent the generation of noises. It can also provide an optical recording medium enabling large scale recording. It can also provide an optical record reproducing device enabling recording and reproduction of large scale data.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure is a schematic view showing the structure of an optical system of the invention.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.5/13

TITLE-TERMS: PHOTO RESPOND HIGH MOLECULAR COMPOUND OPTICAL RECORD
MEDIUM

OPTICAL RECORD REPRODUCE DEVICE PHOTO RESPOND GROUP
LINEAR GROUP

RESPECTIVE BOND SIDE CHAIN

DERWENT-CLASS: A23 A89 G06 L03 P81 P83 T03

CPI-CODES: A01-E11; A05-E05; A09-A02; A09-A02A; A12-L03C; G06-D;
G06-D06;

G06-E; G06-F03C; L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B02B3; T03-N01;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

2004 ; G4024*R D01 D11 D10 D19 D18 D33 D34 D96 D35 D76 D50 D60
D63

D64 D94 D28 D95 D29 D30 F12 F34 F37 F35 F40 F90 F41 F75 7A*R E28
E00 ; H0271

Polymer Index [1.2]

2004 ; ND08

Polymer Index [2.1]

2004 ; G4024*R D01 D11 D10 D19 D18 D33 D34 D96 D35 D76 D50 D60
D63

D64 D94 D28 D95 D29 D30 F12 F34 F37 F35 F40 F90 F41 F75 7A*R E28
E00 ; H0011*R ; P0839*R F41 D01 D63 ; H0282 ; H0293

Polymer Index [2.2]

2004 ; D01 D11 D10 D12*R D19 D18 D76 D50 D10*R D18*R D51*R D52
D51

D53 D54 D55 D57 D69 F00 F12 F13 F23 F34 F61 F63 F75 7A*R F08 F07
D33 D96 D35 D29 D95 D30 E28 E00 ; H0282 ; H0293 ; P0839*R F41 D01
D63 ; P1978*R P0839 D01 D50 D63 F41

Polymer Index [2.3]

2004 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q8924*R Q8855 ; B9999 B4795 B4773
B4740

; B9999 B5094 B4977 B4740 ; B9999 B4386 B4240 ; B9999 B4331 B4240
; B9999 B4784 B4773 B4740 ; B9999 B5243*R B4740 ; B9999 B3974*R
B3963 B3930 B3838 B3747 ; K9847*R K9790 ; B9999 B4444 B4240 ;

Q9999

Q8640 Q8606 ; Q9999 Q8673*R Q8606 ; K9483*R ; K9676*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2004-092856

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2004-188390

PAT-NO: JP02004059897A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004059897 A

TITLE: PHOTORESPONSIVE POLYMERIC COMPOUND,
PHOTORESPONSIVE POLYMERIC COMPOSITION, DICARBOXYLIC ACID
MONOMER,
POLYESTER, OPTICAL RECORDING MEDIUM, AND
OPTICAL RECORD-REPRODUCING DEVICE

PUBN-DATE: February 26, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUNABE, JIRO	N/A
MARUYAMA, TATSUYA	N/A
KONO, KATSUNORI	N/A
YASUDA, SUSUMU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI XEROX CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2003126692

APPL-DATE: May 1, 2003

PRIORITY-DATA: 2002167796 (June 7, 2002)

INT-CL (IPC): C08G063/181, C08L067/02 , G02B005/32 , G03C001/73 ,
G11B007/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording material,
etc.,
capable of being enlarged in memory capacity, by thickening a
photosensitive
layer, without being deteriorated in recording characteristics.

SOLUTION: The photosensitive layer of the optical recording
material is

composed of a photoresponsive polymeric compound, wherein the photoresponsive polymeric compound contains aromatic rings in its main chain, and photoresponsive groups which are geometrically isomerized by irradiation with light (for example, an azobenzene derivative) and liquid-crystalline linear isomegenic groups (for example, a biphenyl derivative) are bonded to the aromatic rings as side chains. The main chain of the photoresponsive polymeric compound preferably has structural units capable of forming a liquid-crystalline or crystalline polymer and other structural units capable of forming an amorphous polymer.

COPYRIGHT: (C) 2004, JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59897

(P2004-59897A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 63/181	C08G 63/181	2H049
C08L 67/02	C08L 67/02	2H123
G02B 5/32	G02B 5/32	4J002
G03C 1/73	G03C 1/73 503	4J029
G11B 7/24	G11B 7/24 516	5D029
審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-126692 (P2003-126692)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社
(22) 出願日	平成15年5月1日 (2003.5.1)		東京都港区赤坂二丁目17番22号
(31) 優先権主張番号	特願2002-167796 (P2002-167796)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(32) 優先日	平成14年6月7日 (2002.6.7)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	三鍋 治郎 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーン テクなかい 富士ゼロックス株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光応答性高分子化合物、光応答性高分子組成物、シカルボン酸モノマー、ポリエステル、光記録媒体、及び光記録再生装置

(57) 【要約】

【課題】 記録特性を損なうことなく、感光層を厚膜化することにより大容量記録が可能な光記録媒体等を提供する。

【解決手段】 光記録媒体の感光層を、主鎖に芳香環を含み、該芳香環に光照射により幾何異性化する光応答性基（例えば、アゾベンゼン誘導体）と液晶性の線状メソゲン基（例えば、ビフェニル誘導体）とが側鎖として結合された光応答性高分子化合物で構成する。この光応答性高分子化合物は、主鎖に、液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位と、無定形の高分子を形成しうる構成単位とを備えることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光照射により幾何異性化する光応答性基と液晶性の線状メソゲン基とが側鎖として結合された光応答性高分子化合物。

【請求項 2】

主鎖に芳香環を含み、該芳香環に光照射により幾何異性化する光応答性基と液晶性の線状メソゲン基とが側鎖として結合された光応答性高分子化合物。

【請求項 3】

前記主鎖は、液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位と、無定形の高分子を形成しうる構成単位とを備えた請求項 1 又は 2 に記載の光応答性高分子化合物。

10

【請求項 4】

前記光応答性基が、アゾベンゼン骨格を含む請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の光応答性高分子化合物。

【請求項 5】

前記液晶性の線状メソゲン基が、ビフェニル骨格を含む請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の光応答性高分子化合物。

【請求項 6】

光照射により幾何異性化する光応答性基が側鎖として結合された光応答性高分子化合物と、

20

液晶性の線状メソゲン基が側鎖として結合された非光応答性高分子化合物と、
を含んで構成された光応答性高分子組成物。

【請求項 7】

主鎖に芳香環を含み、該芳香環に光照射により幾何異性化する光応答性基が側鎖として結合された光応答性高分子化合物と、

主鎖に芳香環を含み、該芳香環に液晶性の線状メソゲン基が側鎖として結合された非光応答性高分子化合物と、
を含んで構成された光応答性高分子組成物。

30

【請求項 8】

前記主鎖は、液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位と、無定形の高分子を形成しうる構成単位とを備えた請求項 6 又は 7 に記載の光応答性高分子組成物。

【請求項 9】

前記光応答性基が、アゾベンゼン骨格を含む請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の光応答性高分子組成物。

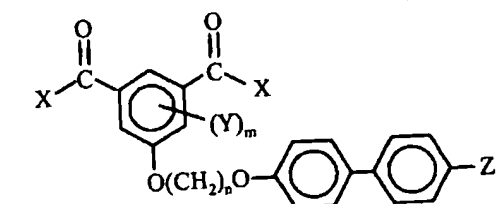
【請求項 10】

前記液晶性の線状メソゲン基が、ビフェニル骨格を含む請求項 6 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の光応答性高分子組成物。

【請求項 11】

下記一般式 (1) で表されるジカルボン酸モノマー。

40



一般式(1)

前記一般式 (1) 中、X は、低級アルキルオキシ基、置換もしくは無置換のベンジルオキシ基、置換もしくは無置換のフェニルオキシ基、低級脂肪酸の酸残基、置換もしくは無置

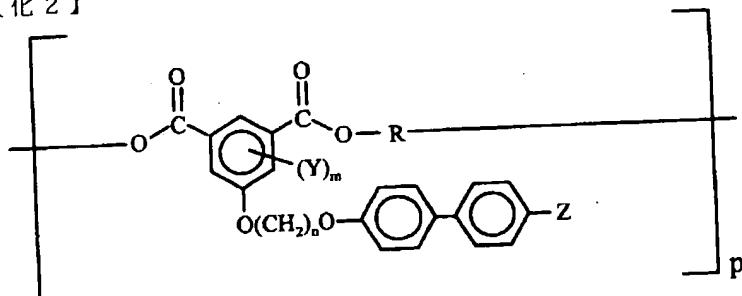
50

換の安息香酸の酸残基、またはハロゲン原子を示す。Yは、水素原子または低級アルキル基を示す。Zは、水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、またはニトロ基を示す。mは1から3の整数を示す。nは2から18の整数を示す。

【請求項12】

下記一般式(4)で表されるポリエステル。

【化2】



10

一般式(4)

前記一般式(4)中、Yは、水素原子または低級アルキル基を示す。Zは、水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、またはニトロ基を示す。Rは、置換もしくは無置換の芳香族、脂肪族、または両者を含む炭化水素鎖を示す。mは1から3の整数を示す。nは2から18の整数を示す。pは5から2000の整数を示す。

20

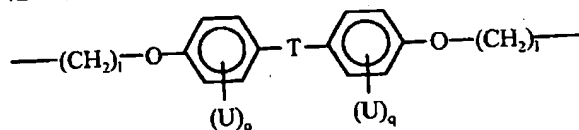
【請求項13】

前記一般式(4)中のRが、液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位と、無定形の高分子を形成しうる構成単位とを備えた請求項12に記載のポリエステル。

【請求項14】

前記一般式(4)中のRが、下記一般式(5)で示される官能基である請求項12又は13に記載のポリエステル。

【化3】



30

一般式(5)

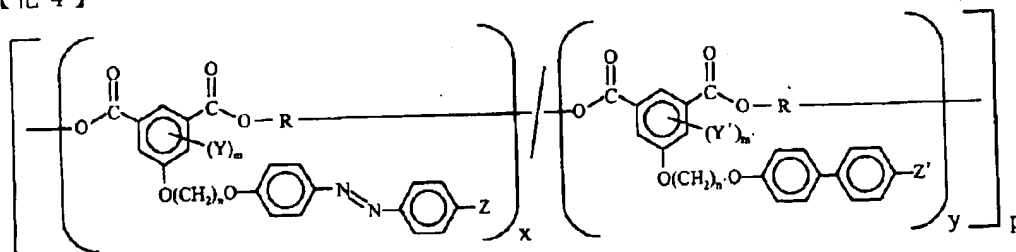
前記一般式(5)中、Uは、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の低級アルキル基、置換もしくは無置換の低級アルケニル基、または置換もしくは無置換の低級アルキル基を示す。Tは、直接結合、スルホン結合、スルホキシド結合、エーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、またはケトン結合を示す。qは1から4の整数を示す。lは2から18の整数を示す。

40

【請求項15】

下記一般式(6)で示される繰り返し単位からなるポリエステル。

【化 4】



一般式(6)

10

前記一般式(6)中、YおよびY'は、各々独立に水素原子または低級アルキル基を示す。ZおよびZ'は、各々独立に水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、ニトロ基を示す。Rは、置換もしくは無置換の芳香族、脂肪族、または両者を含む炭化水素鎖を示す。mおよびm'は各々独立に1から3の整数を示す。nおよびn'は各々独立に2から18の整数を示す。pは5から2000の整数を示す。x、yはそれぞれ繰り返し単位の存在比率を表し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ であり、 $x + y = 1$ の関係を満たす。

【請求項16】

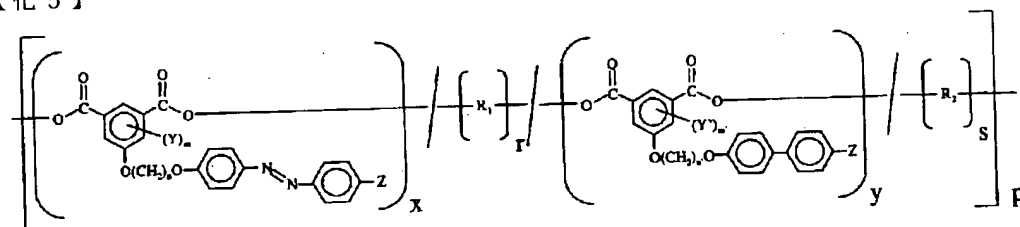
前記一般式(6)中のRが、前記一般式(5)で示される官能基である請求項15に記載のポリエステル。

20

【請求項17】

下記一般式(10)で示される繰り返し単位からなるポリエステル。

【化 5】



一般式(10)

30

前記一般式(10)中、R₁は、液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位を表し、R₂は、無定形の高分子を形成しうる構成単位を表す。YおよびY'は、各々独立に水素原子または低級アルキル基を示す。ZおよびZ'は、各々独立に水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、ニトロ基を示す。Rは、置換もしくは無置換の芳香族、脂肪族、または両者を含む炭化水素鎖を示す。mおよびm'は各々独立に1から3の整数を示す。nおよびn'は各々独立に2から18の整数を示す。pは5から2000の整数を示す。x、y、r、sはそれぞれ繰り返し単位の存在比率を表す。 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ であり、 $x + y = 1$ の関係を満たす。 $0 \leq r \leq 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ であり、 $r + s = 1$ の関係を満たす。

40

【請求項18】

請求項1乃至5のいずれか1項に記載の光応答性高分子化合物を含む感光層を備え、光照射による吸収変化、屈折率変化、及び形状変化の少なくとも1つを利用して該感光層に情報を記録する光記録媒体。

【請求項19】

請求項6乃至10のいずれか1項に記載の光応答性高分子組成物を含む感光層を備え、光照射による吸収変化、屈折率変化、及び形状変化の少なくとも1つを利用して該感光層に情報を記録する光記録媒体。

【請求項20】

50

請求項 1 2 乃至 1 7 のいずれか 1 項に記載のポリエステルを含む感光層を備え、光照射による吸収変化、屈折率変化、及び形状変化の少なくとも 1 つを利用して該感光層に情報を記録する光記録媒体。

【請求項 2 1】

前記感光層の厚さが 5 0 μ m 以上である請求項 1 8 乃至 2 0 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 2 2】

ホログラムを記録可能な請求項 1 8 乃至 2 1 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 2 3】

入射物体光及び参照光の偏光方向が互いに平行な場合と互いに垂直な場合とで各々独立に 10
ホログラムを記録可能な請求項 1 8 乃至 2 2 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 2 4】

物体光の振幅、位相、及び偏光方向によりホログラムを記録可能な請求項 1 8 乃至 2 3 の
いずれか 1 項に記載の光記録媒体。

【請求項 2 5】

請求項 1 8 乃至 2 4 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体を用いて情報の記録及び／又は再生を行う光記録再生装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光記録材料、光記録媒体、及び光記録再生装置に関し、特に、大容量の体積型の光記録媒体と、この光記録媒体に使用される光応答性高分子化合物、光応答性高分子組成物、ジカルボン酸モノマー、ポリエステル等の光記録材料及びその原料と、この光記録媒体を用いて情報の記録や再生を行う光記録再生装置と、に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、相変化型や光磁気型等の書換え可能な光ディスク記録装置はすでに広く普及している。しかしながら、これらの光ディスク装置は、オペレーティングシステム（OS）、アプリケーションソフトの高機能化に伴う容量の増大や、各種ドキュメント、プレゼンテーション用データのマルチメディア化による容量の巨大化、或いは、高精細、高密度、長時間の動画ビデオ信号のデジタル記録等将来の大容量記録の要求に対して、十分な性能があるとは言えない。従来の高密度、大容量の光ディスク記録装置においては、記録密度を高めるために、ビームスポット径を小さくして隣接トラックあるいは隣接ビットとの距離を短くするなどの工夫を用いている。

【0 0 0 3】

このような技術の開発によって既に実用化されているものに、DVD-ROMがある。DVD-ROMは、12cmのディスクに片面で4.7GByte（ギガバイト）のデータを収容する。書き込み、消去が可能なDVD-RAMは、相変化方式により、直径12cmのディスクに両面で5.2GByteの高密度記録が可能である。即ち、読み出し専用であるCD-ROMの4倍以上、フロッピー（R）ディスクなら1900枚以上に相当する容量の情報の書き込みと読み出しとが可能である。このように光ディスクの高密度化は年々進んでいる。しかしながら、その一方で、上述の光ディスクは面内にデータを記録するため、光の回折限界により制限される。即ち、高密度記録の物理的限界が近づいている。更なる大容量化のためには、奥行き方向も含めた3次元（体積型）記録が必要となる。

【0 0 0 4】

体積型の光記録媒体としては、ホログラム格子の体積記録が可能な光屈折率変化材料で構成された媒体（フォトリフラクティブ材料媒体）などが有望視されている。フォトリフラクティブ材料（以下、「PR材料」という。）の中には、感度が高く固体レーザーレベルの比較的弱い光を吸収して屈折率変化が生じるものが知られており、超高密度、超大容量化が可能な体積多重ホログラム記録への応用が期待されている。

20

30

40

50

【0005】

フォトリフラクティブ効果の原理について説明する。PR材料にコヒーレントな2光波を照射し干渉を形成する。光強度の強い場所ではドナー準位の電子が伝導帯へ励起され、拡散あるいはドリフトにより移動し光強度の弱い場所に捕獲される。光強度の強い場所ではプラス電荷が残り、弱い場所ではマイナス電荷が溜まる。これにより電荷分布が形成され、静電場を生じる。この静電場による電気光学効果の結果として屈折率変化が生じる。この屈折率変化の周期は干渉縞の周期と同じであり、この屈折率格子はホログラム回折格子として作用する。

【0006】

PR材料としては、従来、チタン酸バリウム、ニオブ酸リチウム、ケイ酸ビスマス(BSO)などの無機強誘電体結晶が多く用いられてきた。これらの材料は、高感度、高効率の光誘起屈折率変化効果(フォトリフラクティブ効果)を示す反面、結晶育成が困難なものが多い、硬くてもろい材料が多いため任意の形状に加工することができない、感応波長の調節が困難である等の欠点があった。

【0007】

近年、これらの欠点を克服するものとして、有機物よりなるPR材料が提案されている。一般に有機PR材料は、i) 光を受容して電荷を発生する電荷発生材料、ii) 発生した電荷の媒体内での移動を促す電荷移動材料、iii) 電荷移動により誘起された電場に感応する二色性有機色素、iv) これらの材料を担持する高分子基材(バインダー)、およびv) 基材の物性を変化させる添加剤(可塑剤、相容化剤など)よりなる。また、1つの成分が、電荷移動材料兼高分子基材、電荷移動材料兼可塑剤など複数の役割を担う場合もある。これらの有機PR材料では、光を吸収した電荷発生材料より正負の電荷が発生し、これが存在する外部電場の作用によって電荷移動材料により正負に分離して内部電場が生成する。この内部電場により二色性色素の配向変化が発生し、基材中の屈折率の分布に変化が生じる。このような有機PR材料を応用することにより、原理的には高い記録密度の体積ホログラム記録が可能であると考えられる。

【0008】

しかしながら、この有機PR材料においては、本質的に外部電場の印加が不可欠であるという問題がある。この電場は数百 $V \cdot mm^{-1}$ と極めて大きなものであり、実際にこの系を記録装置として利用する際の大きな装置的制約となる。更に、この材料系においては、電荷発生材料、電荷移動材料、高分子基質等、異なる数種の材料が混合して用いられており、記録時または保管時の相分離による安定性の低下が大きな問題となる。

【0009】

上述の問題点を回避するために、例えばS. Hvilstedらは、シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリマーを用いて、ここに屈折率格子を書き込むことによりホログラムを記録することを提案している[Opt. Lett., 17 [17], 12 (1992)]。この材料においては、例えば1mmの間に2500本の屈折率の高低の格子を書き込むことができ、高い記録密度が達成されると期待される。

【0010】

アゾベンゼンを側鎖に持つポリマー膜のホログラフィックメモリは、ポリマー膜の光誘起異方性を利用する。アモルファス状のアゾポリマー膜中のアゾベンゼンは、ランダムな配向状態をとる。アゾ基の $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属される吸収帯に相当する波長の直線偏光の励起光をアゾポリマー膜に照射すると、トランス体のアゾベンゼンは、遷移双極子モーメントが偏光方向に一致するほど高い確率で、すなわち選択的に励起されて、シス体へ光異性化する。また、励起されたシス体は、光あるいは熱によって再びトランス体へ異性化する。

【0011】

このような偏光照射による角度選択的なトランス-シス-トランス異性化サイクルを経て、励起光に対して安定な方向、すなわち偏光方向に垂直な方向にアゾベンゼンの配向変化が生ずる。アゾベンゼンは光学異方性を有するので、配向変化の結果として複屈折や二色

性を示す。この光誘起異方性を利用することによって、強度分布及び偏光分布によるホログラムを記録することも可能である。記録はポリマーの配向変化によるので長期間安定であり、円偏光照射や等方相への加熱によって消去し、繰り返し記録することが可能である。このように、書き換え型ホログラフィックメモリ用の材料としては、アゾベンゼンを側鎖に持つポリマー膜が最も有望な材料系である。

【0012】

例えば、本発明者らは、光記録材料として有用なアゾベンゼンを側鎖に有するポリエステルを提案している。より具体的には、アゾベンゼンにメチル基を導入し、吸収帯を光記録に適した領域に制御したモノマー、ポリエステル、ならびにそれらを用いた光記録媒体を開示している（例えば、特許文献1参照。）。また、主鎖のメチレン鎖を規定し、ポリマーのガラス転移温度を制御することによって、光記録に適したポリエステルおよびそれを用いた光記録媒体を提案している（例えば、特許文献2参照。）。さらに、側鎖のメチレン鎖を規定したポリエステルによって光記録特性が向上することを開示している（例えば、特許文献3参照。）。

10

【0013】

【特許文献1】

特開2000-109719号公報

【特許文献2】

特開2000-264962号公報

20

【特許文献3】

特開2001-294652号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

体積型ホログラフィックメモリにおいて、大容量化を実現するためには「記録媒体の厚膜化」が最も重要である。一般に、厚いホログラムほど、回折させるための入射角度条件は厳しくなり、ブラッグ条件から少しずらさただけで回折光は消失する。体積型ホログラフィックメモリにおける角度多重方式は、この角度選択性を利用する。即ち、同一体積内に複数のホログラムを形成し、読み出し光の入射角度を制御することによって、任意のホログラムをクロストークなしに読み出すことを可能としている。このように、記録媒体の膜厚を増加させることによって角度選択性を向上させれば、多重度を上げることができ、記録容量を増加させることが可能となる。

30

【0015】

また、ホログラムを形成する屈折率変調の大きさは、媒体材料の能力によって限界がある。このため、同一体積内で複数のホログラムを形成することは、材料の有する屈折率変調能力を複数のホログラムで分割して使用することに相当する。屈折率振幅は回折効率に對して略2乗で作用するので、多重度を向上させるとホログラムの回折効率は多重度の2乗に反比例して低下してしまう。従って、多重度を向上させた場合にも、ある程度高い回折効率を得ることができる記録媒体の開発が望まれる。

【0016】

一方、アゾベンゼンを側鎖に持つポリマー膜は、先に述べたメカニズムからアゾベンゼンの $\pi-\pi^*$ 遷移を励起する波長で記録する必要がある。記録感度を向上させるためには、吸収の高い波長を選択することが効果的ではあるが、同時に別の問題が発生する。即ち、記録波長に対して吸収の大きな材料を用いると、入射した記録光は表面近傍の分子によって吸収されてしまい、媒体の膜厚方向全域に効果的なホログラムを形成することができなくなってしまう。さらに、媒体の吸収ロスによって、高い回折効率を実現することが困難になる。従って、高い記録感度と高い回折効率とを維持しつつ厚膜化を図るためには、記録波長に対する色素吸収量（光吸収量）の制御が重要となる。

40

【0017】

また、ホログラム形成の源となるアゾベンゼンを側鎖に持つポリマー膜の光誘起異方性（複屈折）の大きさや安定性は、ポリマーの熱物性により大きな影響を受ける。一般に、ア

50

モルファスポリマーの光誘起複屈折は相対的に小さく、記録保持性が悪い。これに対し、結晶性、液晶性ポリマーの光誘起複屈折は大きく、熱に対しても安定で記録保持性に優れている。しかしながら、結晶性、液晶性ポリマー膜を厚くすると、結晶に起因する散乱によるノイズが増加し、データ読み出し時にエラーが発生するという問題がある。このような問題から、ホログラフィックメモリに応用するうえで、アゾベンゼンを側鎖に持つポリマー膜の厚さは $20\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 程度であった。従って、高い記録保持性を維持しつつノイズの発生を防止して厚膜化を図るためには、ポリマーの結晶性制御が重要となる。

【0018】

本発明は上記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、本発明の第1の目的は、色素吸収量の制御により、高い記録感度と高い回折効率を維持し且つ厚膜化を図ることができ
10
る光記録材料（光応答性高分子化合物、光応答性高分子組成物、ポリエステル等）及びその原料（ジカルボン酸モノマー）を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、結晶性制御により、高い記録保持性を維持し且つノイズの発生を防止して厚膜化を図ることができる光記録材料及びその原料を提供することにある。また、本発明の第3の目的は、記録特性を損なうことなく、感光層を厚膜化することにより大容量記録が可能な光記録媒体を提供することにある。そして、本発明の第4の目的は、大容量データの記録及び再生が可能な光記録再生装置を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

（光記録材料）

上記第1の目的を達成するために本発明の第1の光応答性高分子化合物は、光照射により幾何異性化する光応答性基と液晶性の線状メソゲン基とが側鎖として結合されたことを特徴とする。また、本発明の第1の光応答性高分子組成物は、光照射により幾何異性化する光応答性基が側鎖として結合された光応答性高分子化合物と、液晶性の線状メソゲン基が側鎖として結合された非光応答性高分子化合物と、を含んで構成されたことを特徴とする。

【0020】

上記の第1の光応答性高分子化合物及び第1の光応答性高分子組成物において、光照射により幾何異性化する光応答性基としては、アゾベンゼン骨格、スチルベン骨格、アゾメチン骨格などを含むものが挙げられるが、光応答性基がアゾベンゼン骨格を含んでいること
30
が好ましい。また、液晶性の線状メソゲン基としては、p（パラ）置換の芳香環を含むビフェニル系、ターフェニル系、安息香酸エステル系、シクロヘキシルカルボン酸エステル系、フェニルシクロヘキサン系、ピリミジン系、ジオキサン系や、シクロヘキシルシクロヘキサン系など、通常の低分子液晶のメソゲン基に用いられるものであればよいが、ビフェニル骨格を含んでいることが好ましい。

【0021】

本発明の第1の光応答性高分子化合物及び第1の光応答性高分子組成物は、以下の特徴（1）を備えている。（1）ビフェニル誘導体等の「液晶性の線状メソゲン基」を導入することによって、アゾベンゼン等の「光照射により幾何異性化する光応答性基」の光による配向変化を増強、固定化することを可能とした。即ち、幾何異性化しない「液晶性の線状
40
メソゲン基」を導入することにより、色素吸収量を制御して吸収ロスを低減すると共に、その配向特性により高い記録感度と高い回折効率を維持することができる。これにより、厚膜化が可能になる。なお、光応答性高分子化合物の場合は、「液晶性の線状メソゲン基」は共重合等により同一分子内に導入することができる。また、光応答性高分子組成物の場合は、「液晶性の線状メソゲン基」を有する非光応答性高分子化合物をブレンドすることにより、「液晶性の線状メソゲン基」を組成物中に導入することができる。

【0022】

例えば、フレキシブルなアルキル鎖によって結合されたビフェニル誘導体は、液晶状態においてメソゲンとして機能する。従って、アゾベンゼンの配向変化に追従してビフェニル誘導体の配向変化を誘起することが可能である。厚膜媒体を実現するためには色素吸収量
50

を減らす必要があるが、色素吸収量を減らすことは直接的に光誘起異方性の大きさや感度を犠牲にすることを意味する。しかしながら、側鎖にビフェニル誘導体を導入することによって、アゾベンゼンの配向変化を増強、固定化することが可能である。

【0023】

また、上記第1及び第2の目的を達成するために本発明の第2の光応答性高分子化合物は、主鎖に芳香環を含み、該芳香環に光照射により幾何異性化する光応答性基と液晶性の線状メソゲン基とが側鎖として結合されたことを特徴とする。

また、本発明の第2の光応答性高分子組成物は、主鎖に芳香環を含み、該芳香環に光照射により幾何異性化する光応答性基が側鎖として結合された光応答性高分子化合物と、主鎖に芳香環を含み、該芳香環に液晶性の線状メソゲン基が側鎖として結合された非光応答性高分子化合物と、を含んで構成されたことを特徴とする。 10

【0024】

上記の第2の光応答性高分子化合物及び第2の光応答性高分子組成物において、光照射により幾何異性化する光応答性基、液晶性の線状メソゲン基としては、第1の光応答性高分子化合物及び第1の光応答性高分子組成物と同様の基を挙げることができる。また、主鎖に芳香環を含む高分子化合物としては、例えば、フタル酸やイソフタル酸等のジカルボン酸とジオールとを重縮合して得られるポリエステル等がある。

【0025】

本発明の第2の光応答性高分子化合物及び第2の光応答性高分子組成物は、上記の特徴(1)に加え、以下の特徴(2)を備えている。(2)主鎖に固定されたイソフタル酸誘導体等の「芳香環」に側鎖が結合されており、結合部位の「芳香環」の存在によってポリマーの結晶性が制御し易くなっている。即ち、側鎖の結合部位に在る「芳香環」により結晶性を制御して、高い記録保持性を維持し且つノイズの発生を防止して厚膜化を図ることができる。 20

【0026】

一般に、側鎖にアゾベンゼンを持つポリマーは、アゾベンゼン側鎖がメソゲンとして機能し、ネマチック相やスメクチック相などの液晶相を示す場合が多い。

前述したように、液晶性ポリマーは散乱によるノイズによって厚膜化が困難である。芳香環に側鎖が結合されたポリエステル群は、主鎖の構成によって、液晶からアモルファスまで容易にその結晶性を制御することが可能である。これは、イソフタル酸誘導体等の「芳香環」の存在により側鎖の運動性が制限され、結合部位に芳香環が存在しないポリマーよりも液晶相がとりにくい(液晶相を有していてもその温度範囲が狭い)構成となっているものと推測される。 30

【0027】

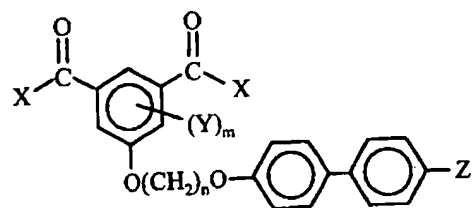
本発明の第3の光応答性高分子化合物及び光応答性高分子組成物は、結晶性制御のために、上記の特徴(1)及び(2)に加え、更に以下の有用な特徴(3)を備えている。(3)液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位と、無定形の高分子を形成しうる構成単位とを、同一分子の主鎖に同時に導入し、その比率を変えることによって連続的な結晶性の制御を容易に行うことが可能である。さらに、実施例にて詳述するように、結晶性の起因する散乱を低減させつつ光誘起複屈折も増大させる共重合比率が存在することが見出された。したがって、特徴(3)を備えることによって、これまでトレードオフの関係にあると思われていた散乱の低減と光誘起異方性の向上をともに実現することが可能となり、記録保持性に優れた厚膜媒体を作製することができる。 40

【0028】

液晶性の線状メソゲン基を導入するための原料モノマーとしては、下記一般式(1)で表されるジカルボン酸モノマーを使用することができる。このジカルボン酸モノマーは、光記録材料の光記録性を損なうことなく色素吸収量を制御するのに有用である。

【0029】

【化6】



一般式(1)

10

【0030】

前記一般式(1)中、Xは、低級アルキルオキシ基、置換もしくは無置換のベンジルオキシ基、置換もしくは無置換のフェニルオキシ基、低級脂肪酸の酸残基、置換もしくは無置換の安息香酸の酸残基、またはハロゲン原子を示す。Yは、水素原子または低級アルキル基を示す。Zは、水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、またはニトロ基を示す。mは1から3の整数を示す。nは2から18の整数を示す。

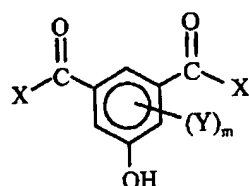
【0031】

前記一般式(1)で示されるジカルボン酸モノマーは、下記一般式(2)で示されるジカルボン酸誘導体と、下記一般式(3)で示されるビフェニル誘導体とを、縮合剤の存在化で反応させて生成させることができる。

20

【0032】

【化7】

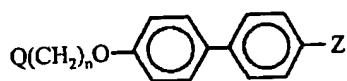


一般式(2)

30

【0033】

【化8】



一般式(3)

【0034】

前記一般式(2)中、Xは、低級アルキルオキシ基、置換もしくは無置換のベンジルオキシ基、置換もしくは無置換のフェニルオキシ基、低級脂肪酸の酸残基、置換もしくは無置換の安息香酸の酸残基、またはハロゲン原子を示す。Yは、水素原子または低級アルキル基を示す。mは1から3の整数を示す。

40

【0035】

前記一般式(3)中、Qは、ウィリアムソンのエーテル合成反応条件において求核置換反応を受けて容易に脱離可能な原子団を示す。Zは、水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、ニトロ基を示す。nは2から18の整数を示す。

【0036】

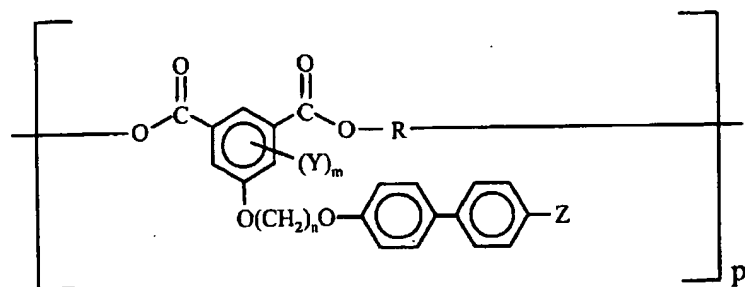
前記非光応答性高分子化合物としては、下記一般式(4)で表されるポリエステルを用いることができる。このポリエステルは、光記録性を損なうことなく色素吸収量(色素濃度

50

)を制御するバインダーポリマーとして有用である。

【0037】

【化9】



10

一般式(4)

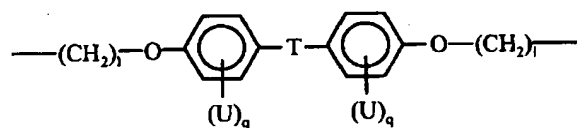
【0038】

前記一般式(4)中、Yは、水素原子または低級アルキル基を示す。Zは、水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、またはニトロ基を示す。Rは、置換もしくは無置換の芳香族、脂肪族、または両者を含む炭化水素鎖を示す。mは1から3の整数を示す。nは2から18の整数を示す。pは5から2000の整数を示す。また、一般式(4)中のRが、液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位と、無定形の高分子を形成しうる構成単位とを備えていることが好ましく、下記一般式(5)で示される官能基であることがより好ましい。

20

【0039】

【化10】



一般式(5)

30

【0040】

前記一般式(5)中、Uは、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の低級アルキル基、置換もしくは無置換の低級アルケニル基、または置換もしくは無置換の低級アルキニル基を示す。Tは、スルホン結合、スルホキシド結合、エーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、またはケトン結合を示す。qは1から4の整数を示す。lは2から18の整数を示す。

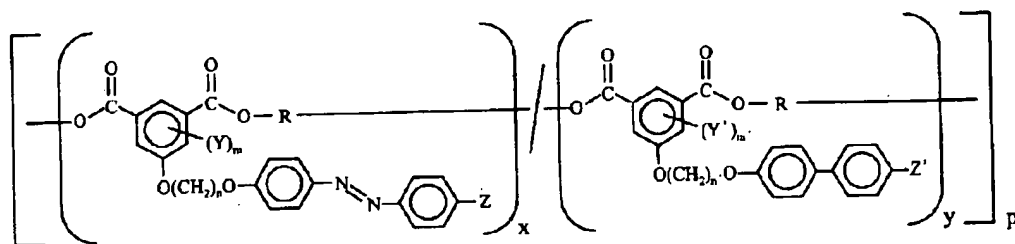
【0041】

前記光応答性高分子化合物としては、下記一般式(6)で示される繰り返し単位からなるポリエステルを用いることができる。このアゾベンゼン誘導体との共重合ポリマーは、光記録媒体の厚膜の感光層を構成する光記録材料として極めて有用である。

40

【0042】

【化11】



一般式(6)

10

【0043】

前記一般式(6)中、YおよびY'は、各々独立に水素原子または低級アルキル基を示す。ZおよびZ'は、各々独立に水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、ニトロ基を示す。Rは、置換もしくは無置換の芳香族、脂肪族、または両者を含む炭化水素鎖を示す。mおよびm'は各々独立に1から3の整数を示す。nおよびn'は各々独立に2から18の整数を示す。pは5から2000の整数を示す。x、yはそれぞれ繰り返し単位の存在比率を表し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ であり、 $x + y = 1$ の関係を満たす。また、前記一般式(6)中のRが、液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位と、無定形の高分子を形成しうる構成単位とを備えていることが好ましく、前記一般式(5)で示される官能基であることがより好ましい。

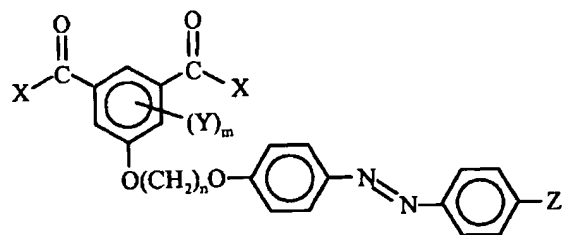
20

【0044】

前記一般式(6)で表されるポリエステルは、前記一般式(1)で示されるジカルボシ酸モノマーと、下記一般式(7)で示される光応答性ジカルボン酸モノマー、及び下記一般式(8)で示されるジオール化合物を適当な触媒の存在下で反応させて得ることができる。

【0045】

【化12】

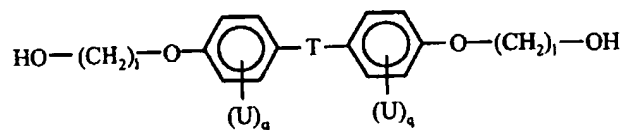


一般式(7)

30

【0046】

【化13】



一般式(8)

40

【0047】

前記一般式(7)中、Xは、低級アルキルオキシ基、置換もしくは無置換のベンジルオキシ基、置換もしくは無置換のフェニルオキシ基、低級脂肪酸の酸残基、置換もしくは無置換の安息香酸の酸残基、またはハロゲン原子を示す。Yは、水素原子または低級アルキル基を示す。Zは、水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、ニトロ基を示す。mは1

50

から3の整数を示す。nは2から18の整数を示す。

【0048】

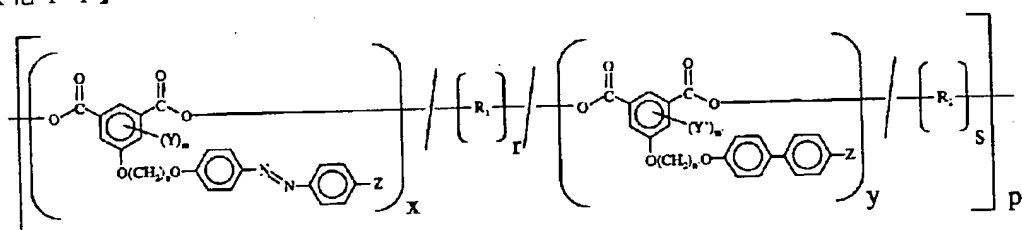
前記一般式(8)中、Uは、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の低級アルキル基、置換もしくは無置換の低級アルケニル基、または置換もしくは無置換の低級アルキニル基を示す。Tは、スルホン結合、スルホキシド結合、エーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、またはケトン結合を示す。qは1から4の整数を示す。lは2から18の整数を示す。

【0049】

前記光応答性高分子化合物としては、下記一般式(10)で示される繰り返し単位からなるポリエステルを用いることが特に好ましい。このアゾベンゼン誘導体との共重合ポリマーは、主鎖の構成単位 R_1 、 R_2 の比率により結晶性の制御が容易であり、光記録媒体の厚膜の感光層を構成する光記録材料として極めて有用である。

【0050】

【化14】



一般式(10)

【0051】

前記一般式(10)中、 R_1 は、液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位を表し、 R_2 は、無定形の高分子を形成しうる構成単位を表す。YおよびY'は、各々独立に水素原子または低級アルキル基を示す。ZおよびZ'は、各々独立に水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、ニトロ基を示す。Rは、置換もしくは無置換の芳香族、脂肪族、または両者を含む炭化水素鎖を示す。mおよびm'は各々独立に1から3の整数を示す。nおよびn'は各々独立に2から18の整数を示す。x、y、r、sはそれぞれ繰り返し単位の存在比率を表す。

$0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ であり、 $x + y = 1$ の関係を満たす。 $0 \leq r \leq 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ であり、 $r + s = 1$ の関係を満たす。

【0052】

前記一般式(10)で表されるポリエステルは、前記一般式(1)で示されるジカルボン酸モノマーと、前記一般式(7)で示される光応答性ジカルボン酸モノマー、及び2種類の前記一般式(8)で示されるジオール化合物を適当な触媒の存在下で反応させて得ることができる。

【0053】

(光記録媒体)

上記第3の目的を達成するために本発明の光記録媒体は、本発明の光応答性高分子化合物又は光応答性高分子組成物を含む感光層を備え、光照射による吸収変化、屈折率変化、及び形状変化の少なくとも1つを利用して該感光層に情報を記録することの特徴とする。また、本発明の光記録媒体は、本発明のポリエステルを含む感光層を備え、光照射による吸収変化、屈折率変化、及び形状変化の少なくとも1つを利用して該感光層に情報を記録することの特徴とする。

【0054】

本発明の光記録媒体では、上記の光記録材料(光応答性高分子化合物、光応答性高分子組成物、ポリエステル)を用いて色素吸収量及び結晶性を制御し、記録特性を損なうことなく厚膜の感光層を形成することができる。例えば、50 μm 以上の厚膜化も可能である。

これにより、大容量記録が可能になる。なお、上記の光記録材料で構成された感光層は、サーモトロピック液晶相を示さないことが好ましい。

【0055】

また、本発明の光記録媒体には、ホログラムを記録することができる。例えば、入射物体光及び参照光の偏光方向が互いに平行な場合と互いに垂直な場合とで各々独立にホログラムを記録することができる。また、物体光の振幅、位相、及び偏光方向によりホログラムを記録することができる。

【0056】

(光記録再生装置)

上記第4の目的を達成するために本発明の光記録再生装置は、本発明の光記録媒体を用いて情報の記録及び／又は再生を行うことを特徴とする。本発明の光記録再生装置では、大容量記録が可能な本発明の光記録媒体を用いているので、大容量データの記録及び再生が可能である。

【0057】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

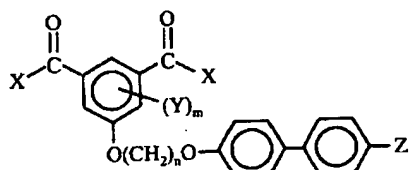
【光記録材料】

(ジカルボン酸モノマー)

下記一般式(1)で表される本発明のジカルボン酸モノマーについて説明する。

【0058】

【化15】



一般式(1)

【0059】

一般式(1)中、Xは、低級アルキルオキシ基、置換もしくは無置換のベンジルオキシ基、置換もしくは無置換のフェニルオキシ基、低級脂肪酸の酸残基、置換もしくは無置換の安息香酸の酸残基、またはハロゲン原子を示す。これらの中でも、低級アルキルオキシ基、置換もしくは無置換のフェニルオキシ基、低級脂肪酸の酸残基、ハロゲン原子が好ましい。該置換基としては、メチル基、エチル基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。

【0060】

前記低級アルキルオキシ基としては、ヒドロキシ基、メチルオキシ基、エチルオキシ基等が挙げられる。前記ベンジルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、メチルベンジルオキシ基、エチルベンジルオキシ基、クロロベンジルオキシ基等が挙げられる。前記フェニルオキシ基としては、フェニルオキシ基、メチルフェニルオキシ基、エチルフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基等が挙げられる。前記低級脂肪酸の酸残基としては、アセチルオキシ基、クロロアセチルオキシ基、フルオロアセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、シアノアセチルオキシ基等が挙げられる。前記安息香酸の酸残基としては、ベンゾイルオキシ基、クロロベンゾイルオキシ基、フルオロベンゾイルオキシ基、シアノベンゾイルオキシ基等が挙げられる。前記ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0061】

一般式(1)中、Yは、水素原子または低級アルキル基を示す。該低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。Zは、水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、ニトロ基を示す。mは1から3の整数、好ましくは1を示す。nは2

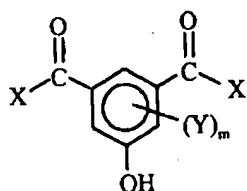
から 18 の整数、好ましくは 4 から 12 の整数を示す。

【0062】

前記一般式 (1) で示されるジカルボン酸モノマーは、下記一般式 (2) で示されるジカルボン酸誘導体と下記一般式 (3) で示されるビフェニル誘導体とを縮合剤の存在下で反応させて製造される。

【0063】

【化 16】



10

一般式(2)

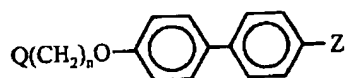
【0064】

一般式 (2) 中、X、Y、および m は、一般式 (1) 中の X、Y、および m と同様である。

20

【0065】

【化 17】



一般式(3)

【0066】

一般式 (3) 中、Q は、エーテル合成反応条件において求核置換反応を受けて容易に脱離可能な原子団を示す。前記エーテル合成反応条件において求核置換反応を受けて容易に脱離可能な原子団としては、ハロゲン原子、トシル基、トリフルオロアセチルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、臭素原子、トシル基が好ましい。一般式 (3) 中、Z は、水素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、ニトロ基を示す。n は 2 から 18 の整数、好ましくは 4 から 12 の整数を示す。

30

【0067】

前記縮合剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、1, 8-ジアザ [5, 40] ビシクロウンデセン-7 等が挙げられる。これらの中でも、炭酸カリウム、トリエチルアミン 1, 8-ジアザ [5, 40] ビシクロウン

40

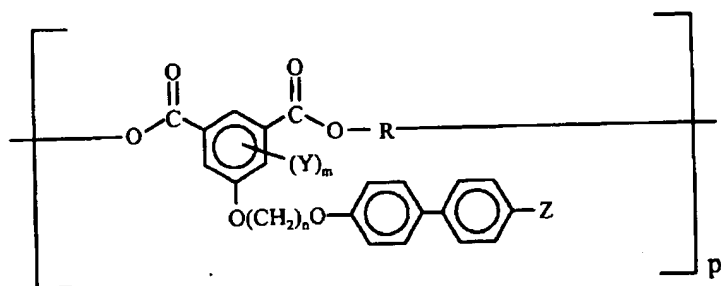
デセン-7 が好ましい。

(バインダーポリマー)
次に、下記一般式 (4) で表される本発明のポリエステルについて説明する。

このポリエステルは新規化合物であり、色素濃度制御用のバインダーポリマーとして使用することができる。

【0068】

【化 18】



一般式(4)

10

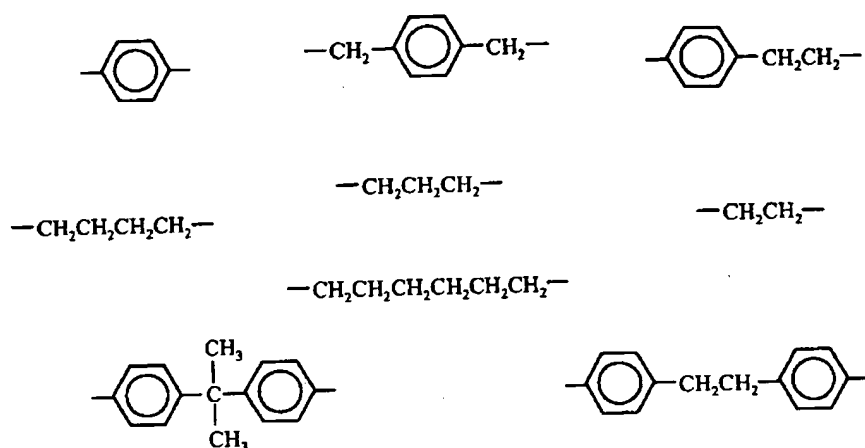
【0069】

一般式(4)中、Y、Z、m、ならびにnは、前記一般式(1)中のY、Z、m、ならびにnと同様である。pは5から2000、好ましくは5から500、より好ましくは10から100の整数を示す。Rは、置換もしくは無置換の芳香族、脂肪族、または両者を含む炭化水素鎖を示す。この主鎖部のRの構造により、ポリマーの結晶性が左右される。置換基としては、メチル基、エチル基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子等が挙げられる。前記置換もしくは無置換の芳香族、脂肪族、または両者を含む炭化水素鎖としては、下記構造式等が挙げられる。

【0070】

20

【化19】



30

【0071】

前記置換もしくは無置換の芳香族、脂肪族、または両者を含む炭化水素鎖は、スルホン結合、スルホキシド結合、エーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、ケトン結合等、ヘテロ原子を含む2官能性の原子団（以下、ヘテロ原子団を含む2官能性の原子団という。）を含有してもよい。

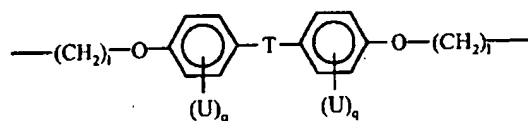
40

【0072】

前記ヘテロ原子団を含む2官能性の原子団を含有する置換もしくは無置換の芳香族、脂肪族、または両者を含む炭化水素鎖としては、下記一般式(5)および(5-a)～(5-d)で示される官能基等が挙げられる。これらの中でも、下記一般式(5)で示される官能基が好ましい。下記一般式(5)で示される官能基としては、下記一般式(5-d)で示される官能基が好ましい。

【0073】

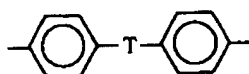
【化20】



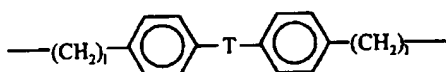
一般式(5)

【0074】

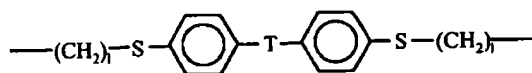
【化21】



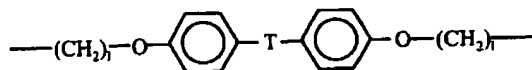
一般式(5-a)



一般式(5-b)



一般式(5-c)



一般式(5-d)

【0075】

一般式(5)中、Uは、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の低級アルキル基、置換もしくは無置換の低級アルケニル基、または置換もしくは無置換の低級アルキニル基を示す。これらの中でも低級アルキル基が好ましい。該置換基としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子、低級アルキル基としては、前記挙げられたものと同様である。前記低級アルケニル基としては、ビニル基等が挙げられる。前記低級アルキニル基としては、プロパルギル基等が挙げられる。

【0076】

一般式(5)ならびに(5-a)～(5-d)中、Tは、直接結合、スルホン結合、スルホキシド結合、エーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、またはケトン結合を示す。これらの中でも、スルホン結合、エーテル結合、ケトン結合が好ましい。一般式(5)中、qは1から4の整数、好ましくは1から2の整数を示す。一般式(5)中、lは2から18の整数、好ましくは4から10の整数を示す。また、一般式(5-b)～(5-d)中のlと同様である。

【0077】

前記一般式(4)で示されるポリエステルは、以下のようにして合成することができる。前記一般式(1)で示されるジカルボン酸モノマーの1種である下記化合物(1)で示されるイソフタル酸の誘導体は、通常の芳香族ジカルボン酸のジエステルと同様、適当な条件で種々の脂肪族ジオール、芳香環を含むジオール、ならびにビスフェノールと縮合する

10

20

30

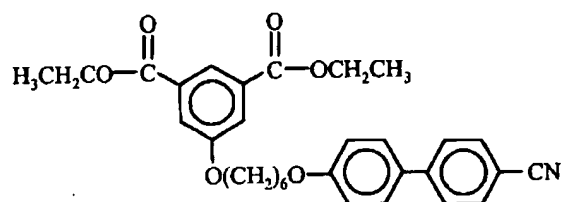
40

50

ことにより、ビフェニル誘導体を側鎖に結合したポリエステルに導くことができる。例えば、下記一般式(8)で示されるビスフェノール化合物より誘導されるジオール類と、エステル交換による高温重縮合法により反応させて、前記一般式(4)で示されるポリエステルの1種である下記一般式(9)で示されるポリエステル化合物を合成することができる。この際、反応触媒として酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酸化アンチモンなどエステル交換による高温重縮合法において有効とされる既知の反応触媒を用いると、より良好な結果が得られる。

【0078】

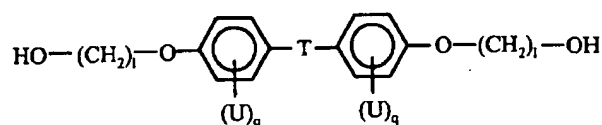
【化22】



化合物(1)

【0079】

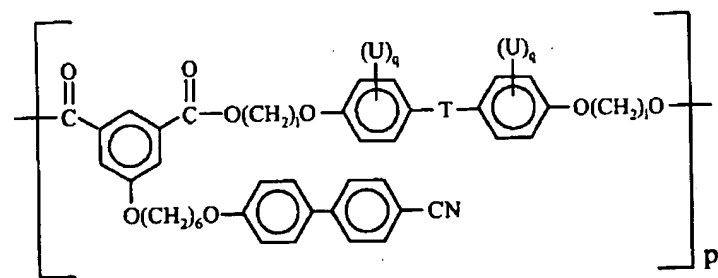
【化23】



一般式(8)

【0080】

【化24】



一般式(9)

【0081】

一般式(8)および(9)中、U、T、q、ならびにlは、一般式(5)中のU、T、q、ならびにlと同様である。また、一般式(9)中のpは、一般式(4)中のpと同様である。

【0082】

(光応答性ポリマー)

次に、下記一般式(6)で示される本発明のポリエステルについて説明する。このポリエステルは新規化合物であり、光応答性ポリマーとして使用することができる。

【0083】

10

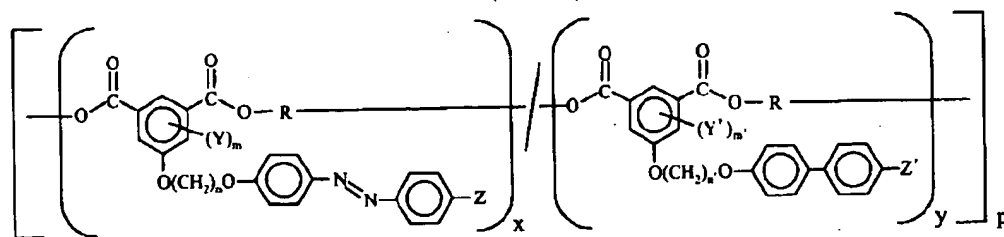
20

30

40

50

【化25】



一般式(6)

10

【0084】

一般式(6)中、YおよびY'は、同じでも異なってもよく、一般式(4)中のYと同様である。ZおよびZ'は、同じでも異なってもよく、一般式(4)中のZと同様である。Rは、一般式(4)中のRと同様であり、この主鎖部のRの構造により、ポリマーの結晶性が左右される。mおよびm'は同じでも異なってもよく、一般式(4)中のmと同様である。nおよびn'は同じでも異なってもよく、一般式(4)中のnと同様である。pは一般式(4)中のpと同様である。x、yはそれぞれ繰り返し単位の存在比率を表し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ であり、 $x + y = 1$ の関係を満たす。

【0085】

20

前記一般式(6)で示されるポリエステルは、前記一般式(1)で示されるジカルボン酸モノマーの1種である前記化合物(1)で示されるイソフタル酸の誘導体と、前記一般式(7)で示されるジカルボン酸モノマーの1種であるアゾベンゼンを含んだ化合物(2)で示されるイソフタル酸の誘導体と、前記一般式(8)で示されるビスフェノール化合物より誘導されるジオール類とを適切な量で混合し、先に述べたエステル交換による高温重縮合法により反応させることによって、ビフェニル誘導体およびアゾベンゼン誘導体を側鎖に結合したポリエステルに導くことができる。

【0086】

ここで、前記2種のジカルボン酸モノマーの比率を媒体設計に応じて調整することにより、本光応答性ポリエステルの吸収係数を制御することができる。比率xは、ビフェニル誘導体の配向変化を誘起するアゾベンゼン誘導体の影響力や、一分子中に含まれるアゾベンゼンユニット数の観点から設計することが望ましい。すなわち、 $0.0005 (1/p) \sim 0.5$ (アゾベンゼン誘導体とビフェニル誘導体が1:1)が好ましく、 $0.05 \sim 0.5$ がより好ましい。

30

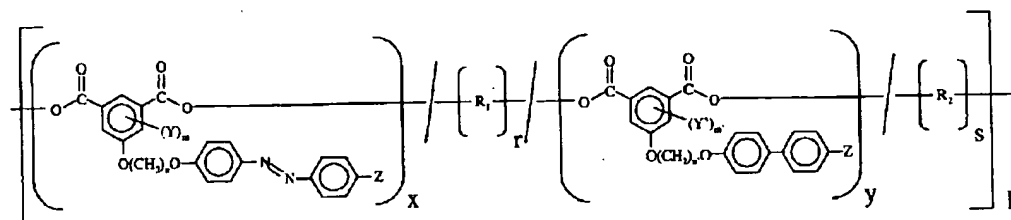
【0087】

次に、下記一般式(10)で示される本発明のポリエステルについて説明する。このポリエステルも新規化合物であり、光応答性ポリマーとして使用することができる。

【0088】

【化26】

40



一般式(10)

【0089】

一般式(10)中、R₁は、一般式(4)中のRの内、液晶性又は結晶性の高分子を形成

50

しうる構成単位を表す。また、 R_2 は、一般式 (4) 中の R の内、無定形の高分子を形成しうる構成単位を表す。この主鎖部の構造により、ポリマーの結晶性が左右される。即ち、主鎖の構成単位 R_1 、 R_2 の構造及び比率により、ポリマーの結晶性が左右される。前記の液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位とは、1 種の主鎖構成単位を用いて重合したポリマーが液晶相あるいは融点を示す液晶性又は結晶性高分子を与えるものであり、例えば、前記一般式 (8) 中の T がケトン結合である 6, 6' - (4, 4' - カルボニルジフェニレンジオキシ) ジヘキサノールや、 T がエーテル結合である 6, 6' - (4, 4' - オキシジフェニレンジオキシ) ジヘキサノールなどが挙げられる。無定形の高分子を形成しうる構成単位とは、1 種の主鎖構成単位を用いて重合したポリマーが融点を示さない無定形高分子を与えるものであり、例えば、前記一般式 (8) 中の T がスルホン結合である 6, 6' - (4, 4' - スルホンカルボニルジフェニレンジオキシ) ジヘキサノールなどが挙げられる。

10

【0090】

Y および Y' は、同じでも異なってもよく、一般式 (4) 中の Y と同様である。 Z および Z' は、同じでも異なってもよく、一般式 (4) 中の Z と同様である。 m および m' は同じでも異なってもよく、一般式 (4) 中の m と同様である。

n および n' は同じでも異なってもよく、一般式 (4) 中の n と同様である。 p は 5 から 2000 の整数を示す。 x 、 y 、 r 、 s はそれぞれ繰り返し単位の存在比率を表す。 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ であり、 $x + y = 1$ の関係を満たす。 $0 \leq r \leq 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ であり、 $r + s = 1$ の関係を満たす。

20

【0091】

前記一般式 (10) で示されるポリエステルは、前記一般式 (1) で示されるジカルボン酸モノマーの 1 種である前記化合物 (1) で示されるイソフタル酸の誘導体と、前記一般式 (7) で示されるジカルボン酸モノマーの 1 種であるアゾベンゼンを含んだ化合物 (2) で示されるイソフタル酸の誘導体と、前記一般式 (8) で示されるビスフェノール化合物より誘導されるジオール類 2 種とを適切な量で混合し、先に述べたエステル交換による高温重縮合法により反応させることによって、ビフェニル誘導体およびアゾベンゼン誘導体を側鎖に結合したポリエステルに導くことができる。

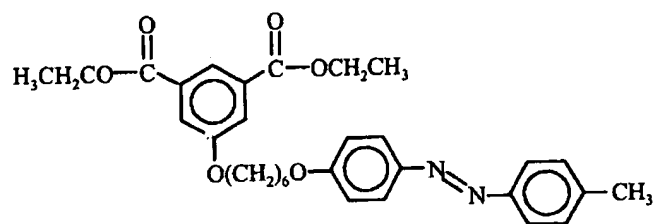
【0092】

ここで、前記 2 種類の主鎖の構成単位の比率を媒体設計に応じて調整することにより、本光応答性ポリエステルの結晶性を制御することができる。比率 r は、記録特性と散乱の観点から、0.2 ~ 0.95 が好ましく、0.5 ~ 0.9 がより好ましい。

30

【0093】

【化 27】



化合物(2)

40

【0094】

(バインダーポリマーの合成例)

ジカルボン酸モノマー：5 - {6 - [4 - (4 - シアノフェニル) フェノキシ] ヘキシルオキシ} イソフタル酸ジエチルの合成

(1) 4 - (6 - ブロモヘキシルオキシ) - 4' - シアノビフェニルの合成

4 - ヒドロキシ - 4' - シアノビフェニル 0.2 mol (39 g), 1, 6 - ジブロモヘキサン 2 mol (487.5 g), 無水炭酸カリウム 1.45 mol (200 g), アセ

50

トン800mlをメカニカルスターラーを備えた2lの三口フラスコに入れ、ウォーターバスを用いて20時間還流し反応させた。室温まで冷やした後、不溶の塩類をろ過して取り除いた。ロータリーエバポレータを用いて約1/2程度まで濃縮した後にヘキサン500mlを入れて加熱攪拌、その後、室温まで徐冷し、さらに冷凍庫に放置し結晶化させた。吸引ろ過後、n-ヘキサンで洗浄して減圧乾燥させて粗製目的物を得た。収率85% (61.3g) さらに、エタノールより再結晶して、精製目的物4-(6-ブromoヘキシルオキシ)-4'-シアノビフェニルを得た。収率58% (41.8g)

【0095】

(2) 5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチルの合成

5-ヒドロキシイソフタル酸1mol (182.4g), エタノール1500ml, 濃硫酸10mlを2lの三口フラスコに入れ、ウォーターバスを用いて24時間還流し反応させた。反応終了後、系をロータリーエバポレータで約1/2になるまで濃縮した。得られた溶液を約20%の冷炭酸水素ナトリウム水溶液に投入し、白色塊状の粗製目的物を析出させた。これをろ別して減圧乾燥した。収率96% (229g)。さらに、エタノールより再結晶して5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチルを得た。収率80% (190g)。

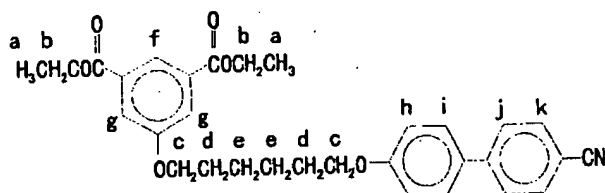
【0096】

(3) (シアノビフェニルを担持したイソフタル酸ジエチル: 5-{6-[4-(4-シアノフェニル)フェノキシ]ヘキシルオキシ}イソフタル酸ジエチル)の合成

4-(6-ブromoヘキシルオキシ)-4'-シアノビフェニル0.08mol (28.8g), 5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチル0.08mol (16.6g), 無水炭酸カリウム0.12mol (19.2g), アセトン400mlを1lの三口フラスコに入れ、ウォーターバスを用いて24時間還流し反応させた。放冷後、約4lの純水に注ぎ粗製目的物となる沈殿物をろ過して取り出し減圧乾燥させた。収率90% (37g)。その後アセトンにより再結晶させ、目的化合物であるヘキシル基を介してシアノビフェニルを担持したイソフタル酸ジエチルを得た。収率73% (30g)。得られた化合物について、核磁気共鳴(NMR)の測定を行った。以下に測定結果を示す。また、質量分析(Mass Spectrometry)の結果、分子量515.6に対応するピークを確認した。

【0097】

【化28】



水素の位置	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
δ in ppm	1.41	4.40	4.05	1.86	1.58	8.26	7.74	7.00	7.71	7.62	7.74

【0098】

主鎖部モノマー: 6, 6'-(4, 4'-スルホニルジフェニレンジオキシ)ジヘキサノールの合成

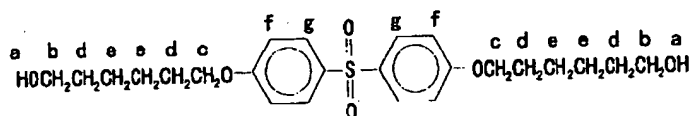
4, 4'-スルホニルジフェノール0.3mol (82.3g), 6-クロロ-1-ヘキサノール0.66mol (90.2g), 無水炭酸カリウム0.7mol (97g)を取り、N, N-ジメチルホルムアミド250mlを加えて攪拌させて懸濁させる。系をオイルバスを用いて160℃に加熱し、24時間反応させる。その後、少量の塩酸を含む水に

投入し生成した白色粉状物質をろ別、乾燥して粗製目的物を得る。これを水-N, N-ジメチルホルムアミド系より再結晶し、精製された6, 6'-(4, 4'-スルホニルジフェニレンジオキシ)ジヘキサノールを得る。収率89%(120g)。得られた化合物について、赤外吸収スペクトル(IR)、および核磁気共鳴(NMR)の測定を行った。以下に測定結果を示す。

IR: 2937 cm^{-1} (CH伸縮), 1594 cm^{-1} (C=C), 1252 cm^{-1} (C-O-C), 1149 cm^{-1} (S=O)

【0099】

【化29】



水素の位置	a, d, e	b	c	f	g
δ in ppm	1.40-1.81	3.65	3.98	6.91	7.82

【0100】

色素濃度制御用バインダーポリマー(1): シアノビフェニルを側鎖に持つポリエステル
の合成

5-[6-[4-(4-シアノフェニル)フェノキシ]ヘキシルオキシ]イソフタル酸ジエチル0.005mol(2.58g)、6,6'-(4,4'-スルホニルジフェニレンジオキシ)ジヘキサノール0.005mol(2.25g)、無水酢酸亜鉛0.05gを真空減圧装置および攪拌装置を備えた300mlの三口フラスコに取り、窒素雰囲気下で攪拌、加熱しつつ、160℃で2時間、約10 Torrで20分反応させる。次いで、30分かけて系を徐々に2 Torrまで減圧しつつ180℃まで昇温する。反応終了後、クロロホルムに溶解させ、溶液をメタノールに投入して粗製のポリマーを取り出す。これをもう一度再沈殿させた後、熱メタノール、熱水で煮沸洗浄し、ろ別、減圧乾燥させて目的のポリエステルを得る。収率82%(3.96g)。得られたポリエステルは、数平均分子量8244、ガラス転移温度53℃、透明なアモルファスポリマーであった。

【0101】

(光応答性ポリマーの合成例)

メチルアゾベンゼンを担持した光応答性ジカルボン酸モノマー: 5-[6-[4-(4-メチルフェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ]イソフタル酸ジエチルの合成

(1) (4-ヒドロキシ-4'-メチルアゾベンゼンの合成)

3リットルのビーカーに6規定塩酸750mlを入れ、ここに細かく砕いたp-アニシジン(4-メチルアニリン)107g(1mol)を入れ、攪拌して十分懸濁させておき、ここに氷約300gを加えて系を冷却する。一方、亜硝酸ナトリウム80g(1.16mol)を水500mlに溶解させておく。懸濁液中に亜硝酸ナトリウム溶液400mlを20分程度かけて投入し、滴下終了後この溶液を5℃前後で1時間攪拌する。この溶液にフェノール94g(1mol)を2規定水酸化カリウム溶液1リットルに溶解させておいたものを徐々に加え、混合後1晩反応させる。反応終了後生成した沈殿をろ別し、減圧下で乾燥させて粗製の4-ヒドロキシ-4'-メチルアゾベンゼン210g(ほぼ定量的)を得る。このものは特に精製すること無く次の反応に使用した。なお、この化合物の最大吸収波長(λ_{max})は、345nmであった。

【0102】

(2) (4-(6-ブロモヘキシルオキシ)-4'-メチルアゾベンゼンの合成)

メカニカルスターラーを備えた2リットルの三口フラスコに、実施例のように合成した4-ヒドロキシ-4'-メチルアゾベンゼン42.4g(0.2mol)、1,6-ジブロモヘキサン448g(2mol)、無水炭酸カリウム212g(1.5mol)を取り

、アセトン800mlを加えて攪拌して懸濁させる。この反応系をアセトンが還流するまで加熱して、ヒドロキシアゾベンゼンとプロモアルカンを反応させる。20時間反応させた後、不溶の塩類をろ別して取り除き、系をロータリーエバポレーターで約1/3になるまで濃縮する。この系を冷蔵庫で冷却すると生成した4-(6-プロモヘキシルオキシ)-4'-メチルアゾベンゼンが晶出する。生成物をろ過した後、少量の冷アセトン、冷エーテル、n-ヘキサンで順次洗浄した後減圧乾燥して粗製の4-(6-プロモヘキシルオキシ)-4'-メチルアゾベンゼン38.1gを得る。(収率50.8%)。これをエタノールから再結晶して4-(6-プロモヘキシルオキシ)-4'-メチルアゾベンゼン32g(収率42%)を得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析から、このものの純度は98.6%以上であった。

10

【0103】

(3) (5-{6-[4-(4-メチルフェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ}イソフタル酸ジエチルの合成)

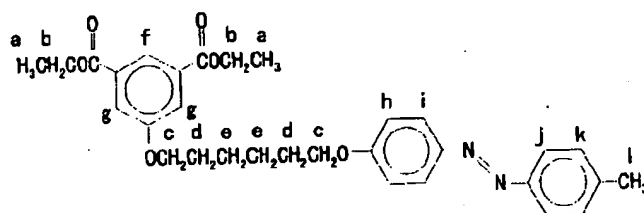
1リットルの三つ口フラスコに、5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチル16.6g(0.07mol)、4-(6-プロモヘキシルオキシ)-4'-メチルアゾベンゼン26.1g(0.07mol)、無水炭酸カリウム15.1g(0.11mol)を取り、ここにアセトン300mlを加える。この系を24時間加熱還流して反応させる。反応終了後系を冷水1500mlに投入し、生成した5-{6-[4-(4-メチルフェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ}イソフタル酸ジエチルをろ別、減圧乾燥する。収率83%(35.1g)。これをアセトンから2回再結晶して目的物である5-{6-[4-(4-メチルフェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ}イソフタル酸ジエチル30.1g(80.1%)を得る。高速液体クロマトグラフィーによる分析から、このものの純度は98.5%以上であった。得られた化合物について、赤外吸収スペクトル(IR)、及び核磁気共鳴(NMR)の測定を行った。以下に測定結果を示す。

20

IR: 2938 cm^{-1} (CH伸縮), 1716 cm^{-1} (エステルC=O), 1601 cm^{-1} (C=C), 1580 cm^{-1} (N=N), 1246 cm^{-1} (C-O-C)

【0104】

【化30】



30

水素の位置	a	b	c	d	e	f	g	h, k	i, j	l
δ in ppm	1.41	4.41	4.05	1.87	1.58	8.27	7.75	6.98-7.01	7.85-7.88	3.88

40

【0105】

光応答性ポリマー：シアノビフェニルおよびメチルアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルの合成

シアノビフェニルを担持したジカルボン酸モノマーとして、5-{6-[4-(4-シアノフェニル)フェノキシ]ヘキシルオキシ}イソフタル酸ジエチル、メチルアゾベンゼンを担持した光応答性ジカルボン酸モノマーとして、5-{6-[4-(4-メチルフェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ}イソフタル酸ジエチルを、そして主鎖部モノマーとして、6,6'-(4,4'-スルホニルジフェニレンジオキシ)ジヘキサノールを用い、先に述べたポリエステル合成の実施例と同様の方法を用いて、色素(メチルアゾベン

50

ゼン) 側鎖の共重合比率が異なる 4 種のポリマーを合成した。表 1 にそれぞれの合成における材料の混合比率を求める。また、合成されたポリエステル構造式を以下に示す。得られた各ポリマーの収率、数平均分子量、ガラス転移温度を表 2 に示す。これらのポリマーは、散乱のない透明なアモルファスポリマーであった。

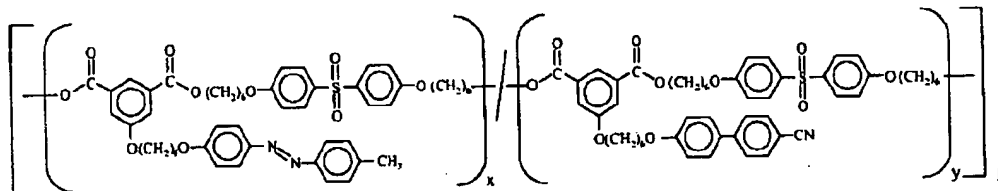
【0106】

【表 1】

色素側鎖共重合比率	シアノビフェニルを担持した側鎖部モノマー	メチルアゾベンゼンを担持した側鎖部モノマー	主鎖部モノマー	酢酸亜鉛
ポリマー1 (100%:x=1,y=0)	0g	2.66g	2.25g	0.05g
ポリマー2 (50%:x=0.5,y=0.5)	1.29g	1.33g	2.25g	0.05g
ポリマー3 (33%:x=0.33,y=0.67)	1.72g	0.89g	2.25g	0.05g
ポリマー4 (20%:x=0.2,y=0.8)	2.06g	0.53g	2.25g	0.05g

【0107】

【化 3 1】



【0108】

【表 2】

色素側鎖共重合比率	収率 (収量)	数平均分子量	ガラス転移温度
ポリマー1 (100%:x=1,y=0)	75.8% (3.73g)	8540	53°C
ポリマー2 (50%:x=0.5,y=0.5)	82.1% (4.00g)	8462	53°C
ポリマー3 (33%:x=0.33,y=0.67)	76.0% (3.70g)	8561	51°C
ポリマー4 (20%:x=0.2,y=0.8)	81.5% (3.95g)	7957	52°C

10

【0109】

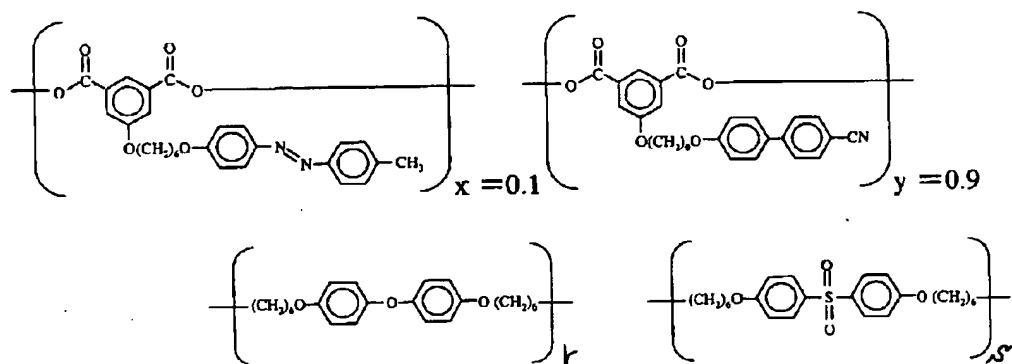
光応答性ポリマー：2種の主鎖構成部位を含み、シアノビフェニルおよびメチルアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルの合成

シアノビフェニルを担持したジカルボン酸モノマーとして、5-〔6-〔4-(4-シアノビフェニル)フェノキシ〕ヘキシルオキシ〕イソフタル酸ジエチル、メチルアゾベンゼンを担持した光応答性ジカルボン酸モノマーとして、5-〔6-〔4-(4-メチルフェニルアゾ)フェノキシ〕ヘキシルオキシ〕イソフタル酸ジエチルを、そして主鎖部モノマーとして、6,6'-〔4,4'-スルホニルジフェニレンジオキシ〕ジヘキサノール、および、これと同様の方法で合成した6,6'-〔4,4'-オキシジフェニレンジオキシ〕ジヘキサノールを用い、先に述べたポリエステル合成の実施例と同様の方法を用いて、主鎖部モノマーの共重合比率が異なる6種のポリマーを合成した。合成されたポリマーの構造式を以下に示す。光応答性側鎖の比率xは、0.1であり、エーテル結合を有する主鎖部モノマーの比率rは、0、0.1、0.5、0.8、0.9、1.0である。

30

【0110】

【化32】



40

【0111】

【光記録媒体】

(感光層の構成材料)

本発明の光記録媒体は、所定の光記録材料で構成された感光層を備えている。

【0112】

光記録材料としては、光照射により幾何異性化する光応答性基と液晶性の線状メソゲン基とが側鎖として結合された光応答性高分子化合物を用いることができる。化合物中に幾何

50

異性化しない液晶性の線状メソゲン基を導入することによって、色素吸収量を制御すると共に、光応答性基の光照射による配向変化を増強、固定化することができる。これにより、従って、良好な記録感度を維持しつつ厚膜化を図ることができる。この中でも、主鎖に芳香環を含み、該芳香環に光照射により幾何異性化する光応答性基と液晶性の線状メソゲン基とが側鎖として結合された光応答性高分子化合物が特に好ましい。この化合物では、主鎖に固定された芳香環に側鎖が結合されており、ポリマーの結晶性の制御が容易である。従って、高い記録保持性を維持しつつ厚膜化を図ることができる。

【0113】

また、光記録材料としては、液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位と、無定形の高分子を形成しうる構成単位とを、同一分子の主鎖に同時に導入した光応答性高分子化合物が好ましい。この化合物では、主鎖部の構成比率を変えることによって連続的な結晶性の制御を容易に行うことが可能である。また、結晶性に起因する散乱を低減させつつ光誘起複屈折も増大させる共重合比率も存在する。従って、散乱の低減と光誘起異方性の向上をとともに実現することが可能であり、より高い記録保持性を維持し、同時に厚膜化を図ることができる。

【0114】

ここで、主鎖に芳香環を含む高分子化合物としては、例えば、フタル酸やイソフタル酸等のジカルボン酸とジオールとを重縮合して得られるポリエステル等が挙げられる。また、光照射により幾何異性化する光応答性基としては、アゾベンゼン骨格を含む異性化基が挙げられる。液晶性の線状メソゲン基としては、ビフェニル骨格を含み幾何学的な形状が棒状であるメソゲン基が挙げられる。

【0115】

このように色素濃度が制御された光応答性ポリマーとしては、例えば、ビフェニル骨格を含むジカルボン酸モノマーとアゾベンゼン骨格を含むジカルボン酸モノマーとを共重合して得られた前記一般式(6)で示される光応答性ポリエステル(共重合体)を好適に用いることができる。

【0116】

また、光記録材料として、光照射により幾何異性化する光応答性基が側鎖として結合された光応答性高分子化合物と、液晶性の線状メソゲン基が側鎖として結合された非光応答性高分子化合物と、を含んで構成された光応答性高分子組成物を用いることもできる。幾何異性化しない液晶性の線状メソゲン基を有する非光応答性高分子化合物を、低分子の色素やアゾベンゼン誘導体を構成部位として含むポリマーにバインダーポリマーとしてブレンドすることによっても、色素吸収量を制御することができる。また、光応答性基の光照射による配向変化を増強、固定化することもできる。

【0117】

なお、主鎖に芳香環を含み、該芳香環に光照射により幾何異性化する光応答性基が側鎖として結合された光応答性高分子化合物と、主鎖に芳香環を含み、該芳香環に液晶性の線状メソゲン基が側鎖として結合された非光応答性高分子化合物と、を含んで構成された光応答性高分子組成物を用いることもできる。この組成物に含まれる高分子化合物では、主鎖に固定された芳香環に側鎖が結合されており、ポリマーの結晶性の制御が容易である。従って、高い記録保持性を維持しつつ厚膜化を図ることができる。

【0118】

更に、個々の高分子化合物について、液晶性又は結晶性の高分子を形成しうる構成単位と、無定形の高分子を形成しうる構成単位とを、同一分子の主鎖に同時に導入することによって、結晶性制御をより一層容易に行うことができ、散乱の低減と光応答性基の配向変化の増強を同時に実現することができる。

【0119】

例えば、バインダーポリマーとしては前記一般式(4)で表されるポリエステルが好適である。また、前記一般式(6)で示される光応答性ポリエステルの、前記一般式(4)で表されるポリエステルのブレンドして、色素濃度を制御することもできる。

【0120】

なお、上記の光記録材料には、成膜性、対基板への接着性向上等の目的で、フタル酸エステル類等の添加剤を添加することができる。

【0121】

(光記録媒体の構造)

本発明の光記録媒体は、基板と上記の光記録材料からなる感光層とから構成されていてもよく、光記録媒体全体を感光層として上記の光記録材料で形成されていてもよい。基板としては、使用波長領域で透明かつ堅牢で、通常の温度、湿度領域で著しい変質、寸法変化がないものであれば特に制限はないが、例えば、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、カリガラス、アクリル板、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート (PET) シート等が挙げられる。

10

【0122】

本発明の光記録媒体は、上記の光記録材料を用いることにより、従来困難であった感光層の厚膜化を可能としている。光記録特性を損なうことなく、 $10\mu\text{m} \sim 10000\mu\text{m}$ の範囲で感光層の厚みを変化させることができる。感光層の厚みが厚くなるほど記録多重度を上げることができるが、多重度の略2乗に反比例して多重化されたホログラムの回折効率が低下するので、おおよそ数千多重までを可能とする範囲、即ち、 $50\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲が好適である。

【0123】

本発明の光記録媒体は、シート状、テープ状、フィルム状、ディスク状等の2次元のもしくは3次元の形状に成形することができる。具体的な方法としては、光記録材料を、クロロホルム、塩化メチレン、 α -ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、アニソール、アセトフェノン等の脂肪族または芳香族のハロゲン系溶剤、エーテル系溶剤等に溶解し、この溶液をガラス等の基板上に塗布して、透明かつ強靱なフィルム状の光記録媒体に成形可能である。また、光記録材料の粉末、ペレット、もしくはフレーク状の固体をホットプレス法等により加熱圧縮することによってもフィルム状に成形可能である。

20

【0124】

本発明の光記録媒体の好適な形態としては、下記(1)～(5)の光記録媒体が挙げられる。(1)ディスク状の形状を有するものであって、これを回転させて記録再生ヘッドを動径上に走査させて記録再生を行うことが可能な光記録媒体。(2)シート状の形状を有するものであって、この上に記録再生ヘッドを2次元方向に走査させて記録再生を行うことが可能な光記録媒体。(3)テープ状の形状を有するものであって、これを巻き取りながらその一定部位を記録再生ヘッドで走査させて記録再生を行うことが可能な光記録媒体。(4)3次元のバルク状の形状を有するものであって、これを固定もしくは移動可能なステージ上に固定し、その表面もしくは内部を可動もしくは固定された記録再生ヘッドで走査して記録再生を行うことが可能な光記録媒体。(5)フィルム状のものを適当に積層してディスク状、シート状、カード状等の2次元の形状、あるいはその他の3次元の形状を有するものであって、これに(1)～(4)に記載の方法で、もしくはこれらを組み合わせた方法により、記録再生ヘッドを走査させて記録再生を行うことが可能な光記録媒体。

30

40

【0125】

[適用可能な記録方法]

本発明の光記録媒体は、光記録材料への光照射もしくは熱印加に伴う、光記録材料の吸収変化、屈折率変化もしくは形状変化を利用した光記録に使用される。光記録方法としては、ホログラム記録、光吸収率変調記録、光反射率変調記録、光誘起レリーフ形成等が挙げられる。これらの中でも、本発明の光記録媒体に好適な光記録方法はホログラム記録である。さらに本発明の光記録媒体は、入射物体光および参照光の偏光方向が平行な場合と垂直な場合で独立に記録可能である。ホログラム記録時における二光波の偏光配置は、これらに制限されるものではなく、干渉による光強度分布あるいは偏光分布が形成される配置であれば任意のものを選択可能である。

50

【0126】

〔光記録媒体の作製〕

前記表1及び表2に示したポリマー1～4の光応答性ポリマー4種、ポリマー2～4とメチルアゾベンゼンの含有比率が等しくなるようにブレンド（調整）されたポリマー1と合成例に示した前記バインダーポリマー（1）とのブレンドポリマー3種、及び、主鎖部に2種の異なる構成部位を導入し、その比率を変化させた光応答性ポリマー6種の計13種の光記録材料を用いて、次の2つの方法により光記録媒体を作製した。

（1）スピコート膜

光記録材料であるポリマーの各々をクロロホルムに0.1g/mlの割合で溶解させ、各溶液を洗浄したガラス基板上に1000rpm, 10secの条件でスピコートして13種類の薄膜を形成した。乾燥後、触針式表面粗さ計により膜厚を測定したところ、1～1.5μmの薄膜であった。表面は均一であり、主鎖部モノマーに6, 6'-(4, 4'-オキシジフェニレンジオキシ)ジヘキサノールを用いた一部の膜以外は、散乱のない透明なアモルファス膜が得られた。散乱がみられた膜は加熱・急冷処理により透明なアモルファス膜とした。

10

（2）サンドイッチ型ガラスセル媒体

洗浄したガラス基板上に、フレック状のポリマーを載せ、さらにその上にガラス基板を載せた。減圧下において、加熱プレスすることにより光記録材料を2枚のガラス基板で挟み込んだサンドイッチ型ガラスセル媒体を作製した。前記表1及び表2に示したポリマー1～4の光応答性ポリマー4種、及び、ポリマー2～4とメチルアゾベンゼンの含有比率が等しくなるようにブレンド（調整）されたポリマー1と合成例に示した前記バインダーポリマー（1）とのブレンドポリマー3種について、光記録材料層の膜厚が50μm, 100μm, 180μm, 及び500μmと異なる4種類のセル媒体を作製した。膜厚は膜厚と等しい厚さのフィルムをスペーサに用いることによって制御した。このようにして作製されたセル媒体は、散乱や気泡のない透明な均一膜であった。

20

【0127】

また、主鎖部に2種の異なる構成部位を導入し、その共重合比率を変化させた光応答性ポリマー6種について、光記録材料層の膜厚が250μmのセル媒体を作製した。主鎖部モノマー、6, 6'-(4, 4'-オキシジフェニレンジオキシ)ジヘキサノールの比率が高い媒体では目視にて散乱による透明性の低下が確認された。

30

【0128】

図1に、ポリマー1～4の4種類の光応答性ポリマーから得られた薄膜の波長515nmにおける吸収係数を示す。図1から、シアノビフェニルを側鎖に担持したモノマーの共重合比率yを変えることにより、ポリマーの吸収係数αを制御できることが分かる。即ち、共重合比率yが増加する程、吸収係数αが低下する。

【0129】

また、図2に、これら光応答性ポリマーから得られた100μm厚さのセル媒体の波長515nmにおける透過率を示す。図2に示すように、シアノビフェニルを側鎖に担持したモノマーの共重合比率yを上げることにより、厚膜媒体の透過率を増大させることができる。特に、共重合比率yが0.6以上で、厚膜媒体の透過率が急増する。

40

【0130】

〔偏光照射による光学異方性（複屈折）記録〕

次に、本発明の光記録媒体を用いて直線偏光照射による複屈折記録を行った例について説明する。用いた光学系を図3に示す。

【0131】

図3に示すように、アルゴンイオンレーザ10から、1/2波長板12、ピンホール14、ハーフミラー16を介して、光記録媒体18を構成するポリマーに感度のある波長515nmの直線偏光（7.9mW）を記録光として入射させた。また、ヘリウムネオンレーザ20から、ミラー22、1/2波長板24、レンズ26、ハーフミラー16を介して、波長633nmの直線偏光をポンプ光として偏光軸に対して45度の角度で入射させた

50

。光記録媒体18を透過したレーザ光は、干渉フィルタ28を通過して、偏光ビームスプリッタ30で偏光方向が互いに直交する偏光成分に分離され、各偏光成分の光出力が2つのパワーメータ32、34で各々測定される。2つのパワーメータ32、34の測定値を用いて、透過光の偏光状態から複屈折変化を算出した。

【0132】

先に述べた13種のポリマーのスピンコート膜を光記録媒体として用いて複屈折記録を行ったところ、すべての媒体において、複屈折が誘起、保存されることを確認した。従って、本発明の光記録媒体は偏光照射による光学異方性の記録再生に使用することができる。

【0133】

ここで、本発明のビフェニル誘導体を担持したジカルボン酸モノマーの導入効果を確認するために、メチルアゾベンゼンを側鎖に有する上記ポリマー1とシアノビフェニルを側鎖に有するバインダーポリマー(1)とのブレンド材料によるスピンコート膜と、上記ポリマー1と側鎖のないバインダーポリマーとのブレンド材料によるスピンコート膜とを、光誘起異方性について比較した。側鎖のないバインダーポリマーは、モノマーとしてイソフタル酸ジエチルを用いて合成した。双方ともポリマー1の含有量は等しくした。

【0134】

図4に、複屈折変化 Δn の経時変化の様子を示す。ここで、 1 W/cm^2 、 1800 sec の条件で露光を行い、複屈折記録を実施した。本発明のバインダーポリマー(1)を用いた媒体では、偏光照射とともに複屈折が誘起され、偏光遮断後においても複屈折変化が保存された。一方、側鎖のないバインダーポリマーを用いた媒体では、複屈折を誘起、保存することができなかった。

【0135】

この違いは、直接的に本発明におけるビフェニル誘導体を担持したジカルボン酸モノマーの導入効果を表している。即ち、バインダーポリマー(1)の側鎖に結合したシアノビフェニル基が、メチルアゾベンゼンの運動性を適度に拘束し、メチルアゾベンゼンの配向変化による記録を保持するのに寄与していると考えられる。このように、ビフェニル誘導体を担持したジカルボン酸モノマーを膜中に導入することで、薄膜の色素濃度を制御可能とするとともに、アゾベンゼンの配向変化に基づく光記録性を保持することができる。

【0136】

次に、本発明の高分子化合物における結晶性制御の効果を確認するために、主鎖部の共重合比率の異なる6種の光応答性ポリマーを用いて、各々スピンコート膜を作製し光誘起複屈折を記録した。エーテル結合を有する主鎖部モノマーの共重合比率 r は、0、0.1、0.5、0.8、0.9、1.0である。共重合比率に対する複屈折変化 Δn の時間変化の様子を示す。複屈折変化 Δn の測定に当っては、 2 W/cm^2 、 900 sec の条件で露光を行い、複屈折記録を実施した。また、図12に記録された複屈折と、感光層の厚さが $250\text{ }\mu\text{m}$ のセル媒体を用いて測定した透過率とを、共重合比率に対してプロットした。なお、透過率測定には、He-Neレーザー 633 nm の光を用いた。

【0137】

まず、主鎖部の共重合比率が0と1.0の場合の測定結果をもとに、主鎖部構造の違いによる結晶性制御について説明する。比率0の場合、即ちスルホン結合を有する主鎖部構造は、融点の存在しない無定形の高分子を与える。この高分子は、図11及び図12に示すように、記録できる複屈折が相対的に低い、散乱のない厚膜を形成できるので高い媒体透過率を示す。一方、比率1.0の場合、即ちエーテル結合を有する主鎖部構造は結晶性高分子を形成する。結晶性に起因する大きな散乱のために、 $250\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚を有する媒体では透過率が0.36%にまで低下してしまうが、記録可能な複屈折は無定形の高分子よりも大きく、記録光遮断後の緩和もなく、高い記録保持性を示す。このように、本発明における高分子化合物は、主鎖に固定された芳香環に側鎖が結合されており、異なる主鎖部モノマーを用いることで、高分子の結晶性を制御することが可能である。

【0138】

次に、主鎖部の共重合比率による結晶性制御について説明する。結晶性的高分子を形成す

るエーテル結合を有するモノマーの比率を増加させていくと、図12に示すように散乱による透過率の低下を抑制し且つ記録される複屈折を連続的に増加させることが可能である。さらに驚くことに、エーテル結合を有する主鎖の共重合比率を0.9とした高分子では、共重合比率1.0である結晶性の高分子の散乱による低下を大幅に改善するとともに、記録可能な複屈折も増大させることが可能である。また、図11に示すように、記録される複屈折の増加は、記録感度の向上にも直接貢献する。図13は後述する記録方法によってホログラム記録したときの露光エネルギーに対する回折効率を示す。複屈折記録において最も感度の高かった、エーテル結合を有する主鎖の共重合比率0.9の高分子による結果（膜厚250 μm ）を、主鎖の共重合比率0の無定形高分子を用いた媒体と比較して示した。最大回折効率を維持した状態で、最大値に到達する露光エネルギーをおよそ1/6にすることができ、本発明により厚膜媒体の高感度化が可能であることがわかる。このように、主鎖部の共重合比率を変化させることで、結晶性を容易に制御することが可能であり、低散乱で記録保持性が高く、且つ記録感度にも優れた厚膜媒体を作製することができる。

【0139】

〔ホログラム記録〕

次に、本発明の光記録媒体を用いてホログラム記録を行った例について説明する。用いた光学系を図5に示す。

【0140】

図5に示すように、記録再生には、アルゴンイオンレーザ36の515nm発振線を用いた。レーザ36から出射された直線偏光は、1/2波長板38によって偏光が回転された後、偏光ビームスプリッタ40によって信号光および参照光の二光波に分けられる。このとき、偏光の回転角を制御することによって、二光波の強度バランスを調整することができる。これら二光波は、光記録媒体42中において交差し、二光波の干渉による強度分布、もしくは偏光分布に応じて、媒体中に光学異方性を誘起する構成となっている。信号光光路中の1/2波長板44は、信号光の偏光を制御し、これによって、信号光と参照光の偏光方向が平行な強度変調ホログラム、もしくは両者の偏光方向が垂直な偏光変調ホログラムが記録可能となる。再生時は、参照光のみを光記録媒体42に照射することによって、記録されたホログラムによる回折光が得られ、パワーメータ45によってその光出力を測定することができる。参照光の光強度に対する回折光強度の比率を求めることによって、光記録媒体の回折効率を算出した。

【0141】

図6は、本発明の光応答性ポリマーを用いた光記録媒体の回折効率を、従来ポリマーを用いた光記録媒体と比較して、感光層（図6では「光記録層」と表示する。）の膜厚に対してプロットしたものである。ここで、得られた回折効率は、信号光および参照光がそれぞれ紙面に水平な方向の偏光、紙面に垂直な方向の偏光となる場合に記録した偏光ホログラムによるものである。

【0142】

図中（a）は、シアノアゾベンゼンを側鎖に有するポリエステルに対応する。なお、シアノアゾベンゼンを側鎖に有するポリエステルに関しては、「三鍋 治郎他，”アゾポリマーを用いた偏光のホログラム記録再生（II）”，第59回応用物理学会学術講演会 講演予稿集，p. 1015（1998）」に記載されている。また、図中（b）は、特開2000-109719号公報に開示されたメチルアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルに対する結果である。両者とも、膜厚の増加とともに急激に回折効率が低下することがわかる。

【0143】

これに対して図中（c）、（d）、ならびに（e）は、本発明による光応答性ポリマーを用いた光記録媒体であり、先に述べたポリマー2、ポリマー3、ならびにポリマー4にそれぞれ対応する。この結果が示すように、本発明の光記録媒体は、従来技術の光記録媒体に比べ100 μm の膜厚では100倍以上、150 μm の膜厚では1000倍以上の回

折効率を得ることができる。これらの効果は、媒体の吸収ロスが低減されたこと、アモルファス化により散乱が低減されたことにより得られるものと考えられる。

【0144】

また、図7に、本発明のポリマー2を用いた100 μ m厚さの光記録媒体、及び、従来ポリマー（シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル）を用いた50 μ m厚さの光記録媒体における、回折効率の露光時間変化を表す。即ち、露光エネルギーは露光時間に比例して増加する。本発明の光応答性ポリマーを使用した光記録媒体は、従来技術の光記録媒体よりも厚く且つ感度が高いことが分かる。このように、本発明における光応答性ポリマーを用いることで、厚膜化しても高い回折効率を実現することができ、光記録媒体の感度も向上させることが可能である。

10

【0145】

図8に、本発明のポリマー2を用いた100 μ m厚さの光記録媒体に記録した強度変調ホログラム及び偏光変調ホログラムの露光エネルギーに対する回折効率変化を示す。本発明の光記録媒体は、両タイプのホログラムを記録することができる。水平偏光および垂直偏光で記録した偏光ホログラムは、再生時において参照光の偏光方向を90度回転させる。従って、同一体積中に両タイプのホログラムを多重露光した後、同一の参照光で読み出すと両者の回折光の偏光は90度異なるため、偏光ビームスプリッタや偏光板により、それぞれ独立に再生することができる。

【0146】

このように、本発明の光応答性ポリマーを用いた光記録媒体は偏光多重記録が可能である。また、図8に示すように、強度変調ホログラム及び偏光変調ホログラム、両タイプの回折効率は略等しい。この特性を利用することで偏光記録可能な光記録媒体として用いることができる。すなわち、特開平10-340479号公報に開示されているような方法、とができる。装置によって、情報を偏光分布としてエンコードする記録再生や、偏光多重記録されたデータページの光演算等が可能なベクトルホログラフィックメモリ媒体として利用可能である。

20

【0147】

【デジタルホログラフィックメモリ】

次に、本発明の光応答性ポリマーを使用した光記録媒体を、デジタルホログラフィックメモリに応用した例について説明する。用いたメモリシステムを図9に示す。

30

【0148】

レーザダイオード励起の固体レーザ46の波長532nm発振線を用いて記録を行なった。固体レーザ46から出射されたレーザビームは、1/2波長板48を介して偏光ビームスプリッタ50に入射され、偏光ビームスプリッタ50により信号光、参照光の二光波に分けられる。信号光は、レンズ系52によって拡大、コリメートされ、空間光変調器54を通過する。このとき、情報に応じてエンコードされたデータが、空間光変調器54である液晶ディスプレイの明暗で表現されて信号光に付与される。続いて、信号光はレンズ56によってフーリエ変換され光記録媒体58中に照射される。一方、参照光は光記録媒体58の直前に置かれたレンズ60によって球面波とされ、光記録媒体58中で信号光と重なるように照射される。

40

【0149】

このように、光記録媒体58中で信号光と参照光による干渉縞が形成され、これに応じて光学異方性が誘起されて、ホログラムが記録される。再生時は、この球面参照波によって回折された光をレンズ62によってフーリエ変換し、偏光板64によって任意の偏光角成分を選択し、CCDカメラ66に結像する構成となっている。CCDカメラ66によって再生された強度分布は、適当な閾値によって二値化され、適切な方法によりデコードすることで、記録された情報が再生される。

【0150】

本発明におけるポリマー2を使用した100 μ m厚さのガラスセル型光記録媒体を用いて、デジタルデータの記録再生を行った。空間光変調器の160 \times 120画素を1ページと

50

して、19.2 k b i t s のテキストデータを一括記録再生した。再生した2次元デジタルデータを適当な閾値で二値化、デコードすることによって、エラーなくテキストデータを再生することができた。ここで、本実施例では、信号光の強度分布によって、二値のデジタルデータを記録再生したが、エンコード方法はこれに限るものではなく、強度分布を用いた多値のデジタルデータを用いてもよい。また、本発明の光記録媒体は、信号光の偏光方向も記録可能である。従って、二値もしくは多値の偏光分布によって、データを表現してもよい。

【0151】

また、本例において球面参照波を用いた理由は、体積多重記録を簡易な方法で実現させるためである。厚いホログラムでは、参照光の入射角度によるホログラム選択性を利用して体積多重記録が可能であることを先に述べた。球面参照波を用いて記録し、記録された媒体を平面方向に移動させることは、実効的に記録されたホログラムへの参照光入射角度を変化させることに対応する。従って、信号光と参照光の光路を固定した状態で、媒体をシフトさせながら記録していくことで、容易に体積多重記録が実現できる。

10

【0152】

図10は、記録したホログラムの媒体シフト選択性を示す。本発明におけるポリマー2と本発明におけるバインダーポリマーを2対9の割合でブレンドした材料を使用して、膜厚500 μ mのガラスセル媒体を用いた。球面参照波により記録されたホログラムは、50 μ m媒体を移動させることによって消失することがわかった。この値から記録されたホログラムの実効的な厚さを算出したところ、感光層の膜厚と略一致した。このことは、感光層の厚さ方向すべてに有効なホログラムが形成されていることを示す。

20

【0153】

また、実験結果から、媒体を100 μ m移動させて次のホログラムを記録することによって、クロストークなく多重されたホログラムを再生することが可能である。本例の1ページに対応する記録領域は、直径は約10mmである。100 μ m移動させながらホログラムを記録することによって、100多重が実現可能である。ここで、球面参照波シフト多重方式を用いたが、多重方式はこれに限るものではない。位相分布を付与した位相多重方式やコリレーション多重、さらに本発明による光記録媒体は、信号光の偏光方向も記録可能であるので、偏光角多重方式も実現可能である。

30

【0154】

以上説明した通り、本発明の光記録材料では、ビフェニル誘導体等の幾何異性化しない「液晶性の線状メソゲン基」を材料中に導入することによって、色素濃度を減少させて吸収ロスを低減し、光記録材料を厚膜化しても膜厚方向に亘って情報を記録することができる。同時に、「液晶性の線状メソゲン基」は、その配向特性により、アゾベンゼン等の「光照射により幾何異性化する光応答性基」の光による配向変化を増強、固定化することができるので、光記録材料を厚膜化しても、高い記録感度と高い回折効率を維持することができる。

【0155】

また、主鎖に固定されたイソフタル酸誘導体等の「芳香環」に側鎖が結合されている場合には、結合部位の「芳香環」の存在によって側鎖の運動性が制限されて液晶相をとりにくくなっており、主鎖の構成によって、液晶からアモルファスまで容易にその結晶性を制御することが可能である。即ち、材料設計の自由度が大きい。従って、光記録材料を厚膜化しても、結晶性を制御してノイズの発生を防止し、高い記録保持性を維持することができる。

40

【0156】

更に、同一分子の主鎖に、液晶性又は結晶性の高分子を形成する構成単位と、無定形の高分子を形成する構成部位とを、同時に導入し、その比率を変えることによって連続的な結晶性の制御を容易に行うことが可能である。また、結晶性に起因する散乱を低減させつつ光誘起複屈折も増大させる共重合比率も存在する。

従って、散乱の低減と光誘起異方性の向上をともに実現することが可能となり、記録保持

50

性に優れた厚膜媒体を作製することができる。

【0157】

また、本発明を具現化する光記録材料用の新規なジカルボン酸モノマー及び新規なポリエステルを提供することができる。このジカルボン酸モノマーを用いて合成したポリエステルは、色素濃度を制御するバインダーポリマーとして有用である。また、このジカルボン酸モノマーを用いて合成した光応答性ポリエステルは、光記録材料、特にホログラム記録用の光記録材料に好適である。

【0158】

上記の光記録材料を用いて、高い回折効率を実現する高感度な厚膜媒体を提供することができる。従って、特にホログラム記録における体積多重度を大幅に向上させることが可能となり、大容量光記録媒体として用いることができる。また、本発明における光記録媒体は、信号光の偏光方向を記録可能である。これによって、偏光記録を利用した大容量記録方式や光処理方式の媒体として用いることが可能である。さらに、これらの光記録媒体を用いた大容量光記録再生装置を提供することが可能となる。

10

【0159】

【発明の効果】

本発明によれば、新規なジカルボン酸モノマー及び新規なポリエステルが提供される。また、本発明によれば、色素吸収量の制御が可能で、色素吸収量の制御により、高い記録感度と高い回折効率を維持し且つ厚膜化を図ることができる光記録材料（光応答性高分子化合物、光応答性高分子組成物、ポリエステル等）及びその原料（ジカルボン酸モノマー）が提供される。また、結晶性制御が可能で、結晶性制御により、高い記録保持性を維持し且つノイズの発生を防止して厚膜化を図ることができる光記録材料及びその原料が提供される。

20

【0160】

また、本発明の光記録媒体によれば、記録特性を損なうことなく感光層を厚膜化することができ、これにより大容量記録を実現する、という効果を得ることができる。

【0161】

更に、本発明の光記録再生装置によれば、大容量データの記録及び再生が可能になる、という効果を得ることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるビフェニル誘導体を担持した光応答性ポリエステルの、ビフェニル誘導体側鎖の共重合比率に対する、波長515nmの吸収係数変化を示す線図である。

【図2】本発明におけるビフェニル誘導体を担持した光応答性ポリエステルを使用した光記録媒体の、ビフェニル誘導体側鎖の共重合比率に対する、波長515nmの透過率変化を示す線図である。

【図3】光学異方性を記録する光学系の構成を示す概略図である。

【図4】本発明のバインダーポリマー中のビフェニル誘導体の効果を説明する線図である。

【図5】ホログラムを記録する光学系の構成を示す概略図である。

【図6】本発明における光記録材料を用いた本発明の光記録媒体の回折効率を、従来技術による光記録媒体と比較する線図である。

40

【図7】本発明における光記録材料を用いた本発明の光記録媒体の感度を、従来技術による光記録媒体と比較する線図である。

【図8】本発明における光記録材料を用いた本発明の光記録媒体における、強度変調および偏光変調ホログラムの回折効率変化を示す線図である。

【図9】デジタルホログラフィックメモリを実現する光学系の構成を示す概略図である。

【図10】本発明における光記録材料を用いた本発明の光記録媒体を用いた球面参照波シフト多重方式における回折光の媒体シフト選択性を示す線図である。

【図11】エーテル結合を有する主鎖部モノマーの共重合比率に対する、複屈折変化 Δn の時間変化の様子を示す線図である。

50

【図12】エーテル結合を有する主鎖部モノマーの共重合比率に対する、複屈折変化 Δn 及び媒体透過率の変化の様子を示す線図である。

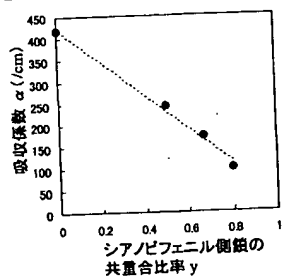
【図13】主鎖部モノマーの共重合による結晶性制御で、ホログラム記録の感度が向上したことを示す線図である。

【符号の説明】

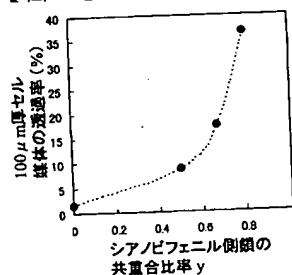
- 10、36 アルゴンイオンレーザー
- 16 ハーフミラー
- 18、42、58 光記録媒体
- 20 ヘリウム-ネオンレーザー
- 30、40、50 偏光ビームスプリッタ
- 32、34、45 パワーメータ
- 46 固体レーザー
- 54 空間光変調器
- 66 CCDカメラ

10

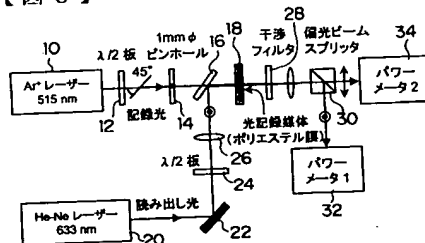
【図1】



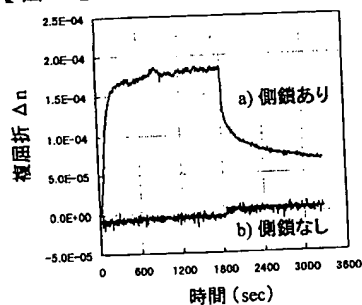
【図2】



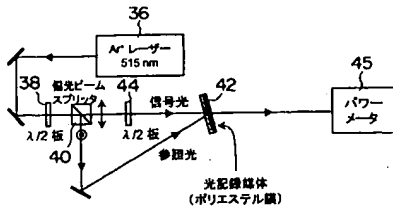
【図3】



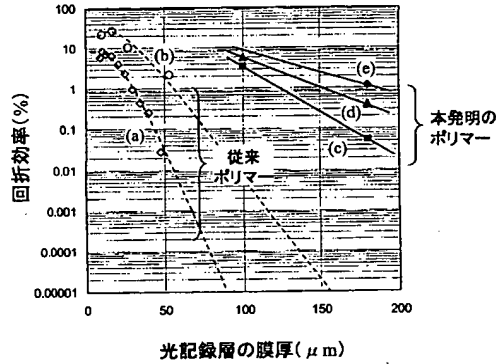
【図4】



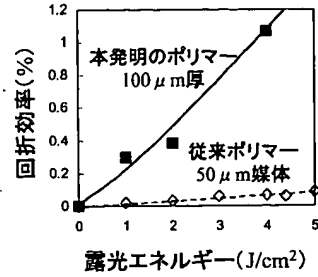
【図 5】



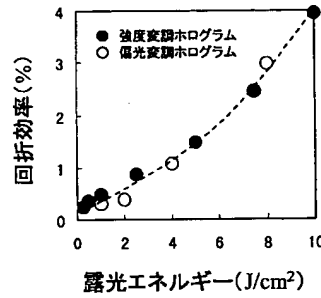
【図 6】



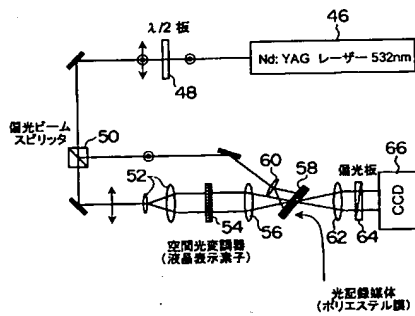
【図 7】



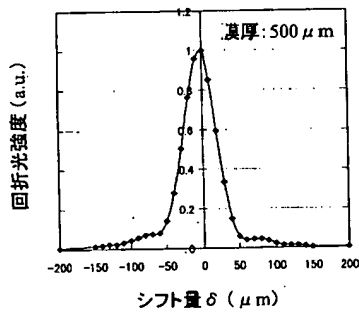
【図 8】



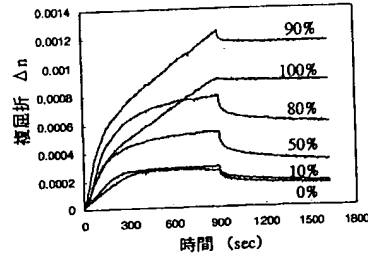
【図 9】



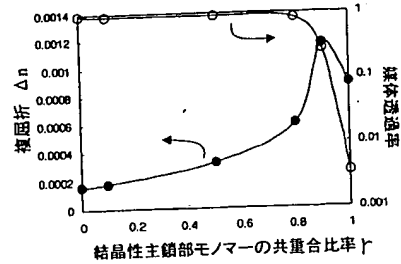
【図 10】



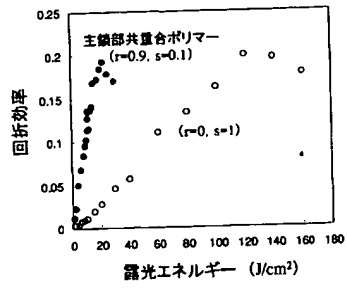
【図 11】



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

G 1 1 B 7/24 5 2 2 A

(72)発明者 丸山 達哉

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 河野 克典

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 安田 晋

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H049 CA20 CA30

2H123 AA00 AA03 BA00 BA01 BA16

4J002 CF13W CF13X CF14W CF14X GS00

4J029 AA03 AB01 AC02 AC03 AD09 AD10 AE18 BE04 BF13 BF20

BH02 CB05B CF01 CH01 DA01 DA04 DB13 HA01 HB01 HB03A

HB04A HB04B HB05

5D029 JA04 JB35

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the optical recording medium of a mass volume mold, material for optical recording, such as a photo-responsive polymer compound used for this optical recording medium, a photo-responsive polymer constituent, a dicarboxylic acid monomer, and polyester, and the raw material of those, and the optical recording regenerative apparatus that performs informational record and playback using this optical recording medium especially about material for optical recording, an optical recording medium, and an optical recording regenerative apparatus.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Conventionally, the rewritable optical disk recording device of a phase change mold, an optical MAG mold, etc. has already spread widely. However, it cannot be said that there are these optical disk units about sufficient engine performance to a demand of future mass records, such as digital storage of the motion-video signal of increase of the capacity accompanying advanced features of an operating system (OS) and application software, growing gigantic of the capacity by multimedia-izing of various documents and the data for presentations or a high definition, high density, and long duration. In the conventional high density and a mass optical disk recording apparatus, in order to raise recording density, the device of making the diameter of the beam spot small and shortening distance with an adjoining track or a contiguity bit is used.

[0003]

DVD-ROM is one of those which have already been put in practical use by development of such a technique. DVD-ROM holds the data of 4.7GByte(s) (G cutting tool) in a 12cm disk on one side. High density record of 5.2GByte(s) is possible for DVD-RAM which can be written in and eliminated by both sides on a disk with a diameter of 12cm by the phase change method. That is, if it is 4 or more times of read-only CD-ROM, and a floppy (R) disk, the writing and read-out of the information on capacity equivalent to 1900 or more sheets are possible. Thus, the densification of an optical disk is progressing every year. However, on the other hand, an above-mentioned optical disk is restricted by the diffraction limitation of light in order to record data in a field. That is, the physical limitation of high density record is approaching. For the further large-capacity-izing, the three-dimension (volume mold) record also including the depth direction is needed.

[0004]

Promising ** of the medium (photorefractive ingredient medium) which consisted of optical refractive-index change ingredients in which volume record of a hologram grid is possible as an optical recording medium of a volume mold is carried out. In the photorefractive ingredient (henceforth "PR ingredient"), sensibility is high, the thing of solid-state-laser level which absorbs a taper comparatively and refractive-index change produces is known, and the application to super-high density and the volume multiplex hologram record in which large-capacity[super-]-izing is possible is expected.

[0005]

The principle of a photorefractive effect is explained. Two light waves coherent into PR ingredient are irradiated, and interference is formed. In the location where optical reinforcement is strong, the electron of donor level is excited to a conduction band, moves by diffusion or the drift, and is captured in the location where optical reinforcement is weak. A plus charge remains in the location where optical reinforcement is strong, and a minus charge collects in a weak location. Charge distribution is formed by this and an electrostatic field is produced. Refractive-index change arises as a result of the electro-optical effect by this electrostatic field. The period of this refractive-index change is the same as the period of an interference fringe, and this refractive index grating acts as a hologram diffraction grating.

[0006]

As a PR ingredient, many inorganic ferroelectric crystals, such as barium titanate, lithium niobate, and a silicic-acid bismuth (BSO), have been used conventionally. While these ingredients show high sensitivity and the efficient optical induction refractive-index change effectiveness (photorefractive effect), the accommodation of the induction wavelength which cannot process the configuration of arbitration since it is hard and there are many brittle materials with many [crystal training] difficult things is difficult for them -- etc. -- there was a fault.

[0007]

In recent years, PR ingredient which consists of the organic substance is proposed as what conquers these faults. The charge generating ingredient which organic PR ingredient receives i light and generally generates a charge, the charge-transfer ingredient to which migration within the medium of the charge which carried out ii generating is urged, the dichroism organic coloring matter which induces the electric field as for which induction was carried out by iii charge transfer, and iv -- it consists of additives (a plasticizer, compatibilizer, etc.) to which the physical properties of the giant-molecule base material (binder) which ***** these ingredients, and v base material are changed. Moreover, one component may bear two or more roles, such as a macromolecule [a charge transfer ingredient-cum-] base material, and a charge transfer ingredient-cum-a plasticizer. With these organic PR ingredients, from the charge generating ingredient which absorbed light, forward negative charge occurs, according to an operation of the external electric field where this exists, a charge transfer ingredient separates into positive/negative and internal electric field generate. Orientation change of dichroism coloring matter occurs by this internal electric field, and change arises in distribution of the refractive index in a base material. By applying such an organic PR ingredient, it is thought theoretically that volume hologram record of high recording density is possible.

[0008]

However, in this organic PR ingredient, there is essentially a problem that impression of external electric field is indispensable. This electric field are very as big as hundreds V-mm⁻¹, and serve as big equipment-constraint at the time of actually using this system as a recording device. Furthermore, in this ingredient system, several sorts of different ingredients, such as a charge generating ingredient, a charge transfer ingredient, and a macromolecule substrate, are mixed, and are used, and the fall of the stability by the phase separation at the time of record or storage poses a big problem.

[0009]

In order to avoid an above-mentioned trouble, S.Hvilsted and others has proposed recording a hologram by writing in a refractive index grating here using the polymer which has a cyano azobenzene in a side chain [Opt.Lett., 17 [17], 12 (1992)]. In this ingredient, the grid of the height of 2500 refractive indexes can be written in, for example among 1mm, and it is expected that high recording density is attained.

[0010]

The holographic memory of the polymer film which has an azobenzene in a side chain uses the optical induction anisotropy of the polymer film. The azobenzene in the amorphous-like azo polymer film takes a random orientation condition. If the excitation light of the linearly polarized light of the wavelength equivalent to the absorption band which belongs to pi-pi * transition of azo is irradiated at the azo polymer film, the azobenzene of a transformer object will be such a high probability that a transition dipole moment is in agreement in the polarization direction, namely, will be excited alternatively, and

will be photoisomerized to a cis- object. Moreover, the excited cis- object is again isomerized to a transformer object with light or heat.

[0011]

the include angle by such polarization exposure -- pass an alternative transformer-cis-trans-isomerism-ized cycle -- orientation change of an azobenzene arises in the direction perpendicular to a stable direction, i.e., the polarization direction, to excitation light. Since an azobenzene has an optical anisotropy, a birefringence and dichroism are shown as a result of orientation change. By using this optical induction anisotropy, it is also possible to record the hologram by intensity distribution and polarization distribution. Since record is based on orientation change of a polymer, it is stability for a long period of time, and it is possible to eliminate and record repeatedly with a circular polarization of light exposure or heating to an isotropic phase. Thus, as an ingredient for erasable holographic memory, the polymer film which has an azobenzene in a side chain is the most promising ingredient system.

[0012]

For example, this invention persons have proposed the polyester which has an azobenzene useful as material for optical recording in a side chain. A methyl group is introduced into an azobenzene and, more specifically, the monomer which controlled the absorption band to the field suitable for optical recording, polyester, and the optical recording medium using them are indicated (for example, patent reference 1 reference.). Moreover, the optical recording medium using the polyester and it suitable for optical recording is proposed by specifying the methylene chain of a principal chain and controlling the glass transition temperature of a polymer (for example, patent reference 2 reference.). Furthermore, it is indicating that an optical recording property improves with the polyester which specified the methylene chain of a side chain (for example, patent reference 3 reference.).

[0013]

[Patent reference 1]

JP,2000-109719,A

[Patent reference 2]

JP,2000-264962,A

[Patent reference 3]

JP,2001-294652,A

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In volume mold holographic memory, in order to realize large capacity-ization, "thick-film-izing of a record medium" is the most important. Generally conditions become severe whenever [for making a thicker hologram diffract / angle-of-incidence], and the diffracted light disappears only by shifting a few from a Bragg condition. The include-angle multiplex system in volume mold holographic memory uses this include-angle selectivity. That is, it makes it possible to read the hologram of arbitration without a cross talk by forming two or more holograms in the same volume, and controlling whenever [incident angle / of read-out light]. Thus, if include-angle selectivity is raised by making the thickness of a record medium increase, a multiplicity can be raised and it will become possible to make storage capacity increase.

[0015]

Moreover, the magnitude of the refractive-index modulation which forms a hologram has a limitation according to the capacity of a medium ingredient. For this reason, it is equivalent to using it by two or more holograms, dividing the refractive-index modulation capability which an ingredient has to form. two or more holograms within the same volume. Since the refractive-index amplitude acts by the abbreviation square to diffraction efficiency, if a multiplicity is raised, the diffraction efficiency of a hologram will fall in inverse proportion to the square of a multiplicity. Therefore, also when raising a multiplicity, development of the record medium which can acquire to some extent high diffraction efficiency is desired.

[0016]

On the other hand, it is necessary to record the polymer film which has an azobenzene in a side chain on

the wavelength which can excite π - π^* transition of an azobenzene from the mechanism described previously. Although it is effective to choose the high wavelength of absorption in order to raise record sensibility, another problem occurs in coincidence. If the big ingredient of absorption is used to record wavelength, the record light which carried out incidence will be absorbed with the molecule near the front face, and it will become impossible that is, to form an effective hologram throughout the direction of thickness of a medium. Furthermore, it becomes difficult by the absorption loss of a medium to realize high diffraction efficiency. Therefore, in order to attain thick-film-ization, maintaining high record sensibility and high diffraction efficiency, control of the coloring matter absorbed amount (the amount of light absorption) to record wavelength becomes important.

[0017]

Moreover, the magnitude and stability of an optical induction anisotropy (birefringence) of the polymer film which have an azobenzene used as the source of hologram formation in a side chain are influenced [big] by the thermal property of a polymer. Generally, the optical induced birefringence of an amorphous polymer is relatively small, and its record holdout is bad. On the other hand, the optical induced birefringence of crystallinity and a liquid crystallinity polymer is large, also to heat, is stable and excellent in record holdout. However, when crystallinity and the liquid crystallinity polymer film are thickened, the noise by dispersion resulting from a crystal increases, and there is a problem that an error occurs at the time of data read-out. The thickness of the polymer film which has an azobenzene in a side chain from such a problem when applying to holographic memory was 20 micrometers - about 40 micrometers. Therefore, in order to prevent generating of a noise and to attain thick-film-ization, maintaining high record holdout, crystalline control of a polymer becomes important.

[0018]

It is in offering the material for optical recording (a photo-responsive polymer compound, a photo-responsive polymer constituent, polyester, etc.) which this invention can be made in view of the trouble of the above-mentioned conventional technique, and the 1st purpose of this invention can maintain high record sensibility and high diffraction efficiency by control of a coloring matter absorbed amount, and can attain thick-film-ization, and the raw material (dicarboxylic acid monomer) of those. Moreover, the 2nd purpose of this invention is to offer the material for optical recording which can maintain high record holdout, and can prevent generating of a noise, and can attain thick-film-ization by crystalline control, and its raw material. Moreover, the 3rd purpose of this invention is by thick-film-izing a sensitization layer to offer the optical recording medium in which mass record is possible, without spoiling a recording characteristic. And the 4th purpose of this invention is to offer the optical recording regenerative apparatus in which record and playback of mass data are possible.

[0019]

[Means for Solving the Problem]

(Material for optical recording)

the line of the optical responsibility radical which geometrical-isomerism-izes the 1st photo-responsive polymer compound of this invention by optical exposure in order to attain the 1st purpose of the above, and liquid crystallinity -- it is characterized by combining a meso gene radical as a side chain. moreover, the photo-responsive polymer compound with which the optical responsibility radical which geometrical-isomerism-izes the 1st photo-responsive polymer constituent of this invention by optical exposure was combined as a side chain and the line of liquid crystallinity -- it is characterized by constituting a meso gene radical including the non-photo-responsive polymer compound combined as a side chain.

[0020]

In the 1st above-mentioned photo-responsive polymer compound and the 1st photo-responsive polymer constituent, although the thing containing an azobenzene frame, a stilbene frame, an azomethine frame, etc. is mentioned as an optical responsibility radical geometrical-isomerism-ized by optical exposure, it is desirable that the optical responsibility radical contains the azobenzene frame. moreover, the line of liquid crystallinity -- as a meso gene radical, be [what is necessary / just although it is used for the meso gene radical of usual low-molecular liquid crystal such as a KISAN system, a pyrimidine system, a

dioxane system, and a cyclohexyl cyclohexane system, to the biphenyl system containing the ring of p (Para) permutation, a terphenyl system, a benzoate system a cyclohexyl carboxylate system, and phenyl cyclo], it is desirable that the biphenyl frame is included.

[0021]

The 1st photo-responsive polymer compound of this invention and the 1st photo-responsive polymer constituent are equipped with the following descriptions (1). (1) lines of "liquid crystallinity, such as a biphenyl derivative, -- by introducing meso gene radical", it made it possible to reinforce and fix the orientation change by the light of "the optical responsibility radicals geometrical-isomerism-ized by optical exposure", such as an azobenzene. namely, the line of "liquid crystallinity which is not geometrical-isomerism-ized -- while controlling a coloring matter absorbed amount and reducing an absorption loss by introducing meso gene radical", high record sensibility and high diffraction efficiency are maintainable with the orientation property. Thereby, thick-film-ization is attained. in addition, the case of a photo-responsive polymer compound -- the line of "liquid crystallinity -- meso gene radical" can be introduced into the same intramolecular by copolymerization etc. moreover, the case of a photo-responsive polymer constituent -- the line of "liquid crystallinity -- blending the non-photo-responsive polymer compound which has meso gene radical" -- the line of "liquid crystallinity -- meso gene radical" can be introduced into a constituent.

[0022]

For example, the biphenyl derivative combined with the flexible alkyl chain functions as a meso gene in a liquid crystal condition. Therefore, it is possible to follow in footsteps of orientation change of an azobenzene and to carry out induction of the orientation change of a biphenyl derivative. Although it is necessary to reduce a coloring matter absorbed amount in order to realize a thick-film medium, it means sacrificing the magnitude and sensibility of an optical induction anisotropy direct for reducing a coloring matter absorbed amount. However, it is possible by introducing a biphenyl derivative into a side chain to reinforce and fix orientation change of an azobenzene.

[0023]

moreover, the line of the optical responsibility radical which geometrical-isomerism-izes the 2nd photo-responsive polymer compound of this invention by optical exposure at this ring including a ring to a principal chain in order to attain the 1st and 2nd purposes of the above, and liquid crystallinity -- it is characterized by combining a meso gene radical as a side chain.

moreover, the photo-responsive polymer compound with which the optical responsibility radical which geometrical-isomerism-izes the 2nd photo-responsive polymer constituent of this invention by optical exposure at this ring including a ring to a principal chain was combined as a side chain and a principal chain -- a ring -- containing -- this ring -- the line of liquid crystallinity -- it is characterized by constituting a meso gene radical including the non-photo-responsive polymer compound combined as a side chain.

[0024]

the line of the optical responsibility radical geometrical-isomerism-ized by optical exposure in the 2nd above-mentioned photo-responsive polymer compound and the 2nd photo-responsive polymer constituent, and liquid crystallinity -- as a meso gene radical, the same radical as the 1st photo-responsive polymer compound and the 1st photo-responsive polymer constituent can be mentioned. Moreover, as a high molecular compound which contains a ring in a principal chain, there is polyester obtained by carrying out the polycondensation of dicarboxylic acid and diols, such as a phthalic acid and isophthalic acid, for example.

[0025]

In addition to the above-mentioned description (1), the 2nd photo-responsive polymer compound of this invention and the 2nd photo-responsive polymer constituent are equipped with the following descriptions (2). (2) The side chain is combined with "rings", such as an isophthalic acid derivative fixed to the principal chain, and it is easy to control the crystallinity of a polymer by existence of the "ring" of a binding site. That is, crystallinity can be controlled by the "ring" in the binding site of a side chain, and high record holdout can be maintained, and generating of a noise can be prevented, and thick-film-

ization can be attained.

[0026]

Generally, an azobenzene side chain functions as a meso gene, and the polymer which has an azobenzene in a side chain shows liquid crystal phases, such as a nematic phase and a smectic phase, in many cases.

As mentioned above, thick-film-izing is difficult for a liquid crystallinity polymer by the noise by dispersion. the polyester group by which the side chain was combined with the ring -- the configuration of a principal chain -- until [from liquid crystal] amorphous -- it is possible to control the crystallinity easily. The maneuverability of a side chain is restricted by existence of "rings", such as an isophthalic acid derivative, and it is guessed that this is what has composition which a liquid crystal phase cannot take easily (the temperature requirement is narrow even if it has the liquid crystal phase) from the polymer to which a ring does not exist in a binding site.

[0027]

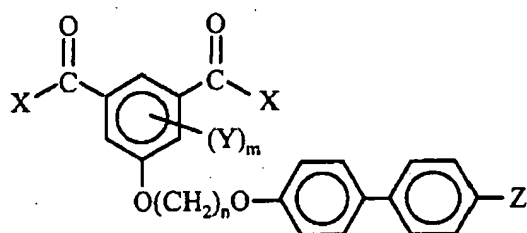
In addition to the above-mentioned description (1) and (2), the 3rd photo-responsive polymer compound and photo-responsive polymer constituent of this invention are further equipped with the following useful descriptions (3) for crystalline control. (3) It is possible to perform continuous crystalline control easily by introducing into the principal chain of the same molecule at coincidence the configuration unit which can form liquid crystallinity or a crystalline macromolecule, and the configuration unit which can form the macromolecule of amorphism, and changing the ratio. Furthermore, it was found out that the copolymerization ratio which also increases optical induced birefringence exists, reducing dispersion resulting from crystallinity so that it may explain in full detail in the example. Therefore, by having the description (3), it becomes possible to realize both reduction of dispersion and improvement in an optical induction anisotropy that were considered to have the relation of a trade-off until now, and the thick-film medium excellent in record holdout can be produced.

[0028]

the line of liquid crystallinity -- as a raw material monomer for introducing a meso gene radical, the dicarboxylic acid monomer expressed with the following general formula (1) can be used. Without spoiling the optical recording nature of material for optical recording, this dicarboxylic acid monomer is useful, although a coloring matter absorbed amount is controlled:

[0029]

[Formula 6]



一般式(1)

[0030]

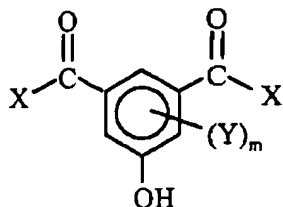
X shows the acid residue or the halogen atom of the benzoic acid which is not permuted [the phenyloxy radical which is not permuted / the benzyloxy radical which is not permuted / a low-grade alkyloxy radical, a permutation, or /, a permutation, or /, the acid residue of lower fatty acid, a permutation, or] among said general formula (1). Y shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group. Z shows a hydrogen atom, a methyl group, a methoxy group, a cyano group, or a nitro group. m shows the integer of 1 to 3. n shows the integer of 2 to 18.

[0031]

The dicarboxylic acid monomer shown by said general formula (1) can make the dicarboxylic acid derivative shown by the following general formula (2), and the biphenyl derivative shown by the following general formula (3) able to react by condensing agent's existence-ization, and can make it generate.

[0032]

[Formula 7]



一般式(2)

[0033]

[Formula 8]



一般式(3)

[0034]

X shows the acid residue or the halogen atom of the benzoic acid which is not permuted [the phenyloxy radical which is not permuted / the benzyloxy radical which is not permuted / a low-grade alkyloxy radical, a permutation, or /, a permutation, or /, the acid residue of lower fatty acid, a permutation, or] among said general formula (2). Y shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group. m shows the integer of 1 to 3.

[0035]

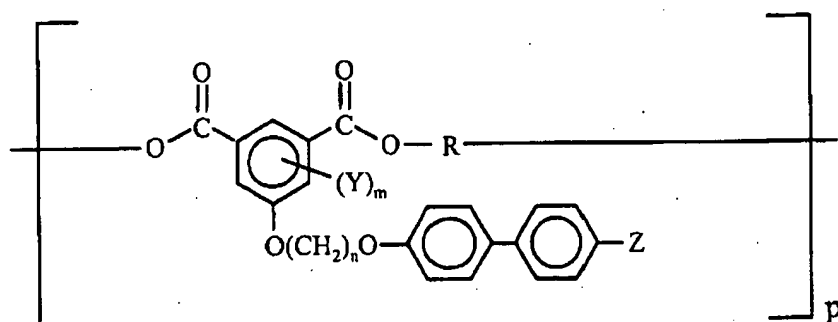
Q shows easily the atomic group from which it can be desorbed in response to nucleophilic substitution among said general formula (3) in Williamson's ether composition reaction condition. Z shows a hydrogen atom, a methyl group, a methoxy group, a cyano group, and a nitro group. n shows the integer of 2 to 18.

[0036]

As said non-photo-responsive polymer compound, the polyester expressed with the following general formula (4) can be used. This polyester is useful as a binder polymer which controls a coloring matter absorbed amount (coloring matter concentration), without spoiling optical recording nature.

[0037]

[Formula 9]



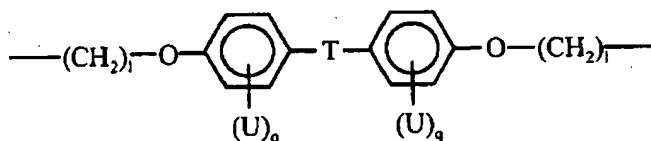
一般式(4)

[0038]

Y shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group among said general formula (4). Z shows a hydrogen atom, a methyl group, a methoxy group, a cyano group, or a nitro group. R shows a hydrocarbon chain including the aromatic series which is not permuted [a permutation or], aliphatic series, or both. m shows the integer of 1 to 3. n shows the integer of 2 to 18. p shows the integer of 5 to 2000. Moreover, it is desirable that R in a general formula (4) is equipped with the configuration unit which can form liquid crystallinity or a crystalline macromolecule, and the configuration unit which can form the macromolecule of amorphism, and it is more desirable that it is the functional group shown by the following general formula (5).

[0039]

[Formula 10]



一般式(5)

[0040]

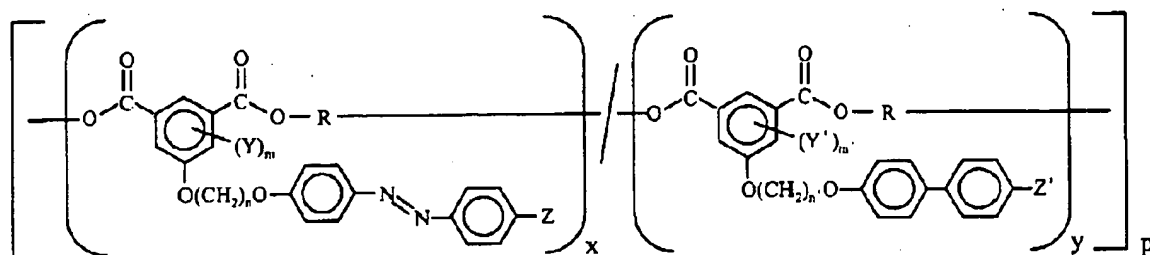
U shows the low-grade alkynyl group which is not permuted [the low-grade alkenyl radical which is not permuted / the low-grade alkyl group which is not permuted / a hydrogen atom, a halogen atom, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] among said general formula (5). T shows sulfone association, sulfoxide association, ether linkage, thioether association, permutation imino association, or ketone association. q shows the integer of 1 to 4. l shows the integer of 2 to 18.

[0041]

The polyester which consists of a repeat unit shown by the following general formula (6) as said photo-responsive polymer compound can be used. The copolymerization polymer with this azobenzene derivative is very useful as material for optical recording which constitutes the sensitization layer of the thick film of an optical recording medium.

[0042]

[Formula 11]



一般式(6)

[0043]

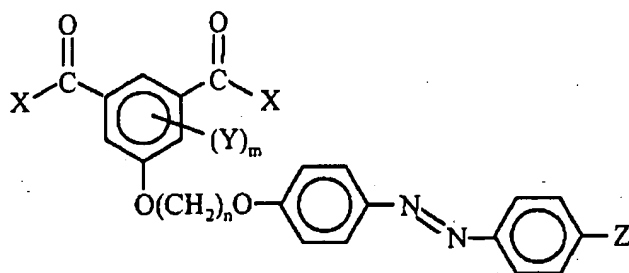
Y and Y' shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group independently respectively among said general formula (6). Z and Z' shows a hydrogen atom, a methyl group, a methoxy group, a cyano group, and a nitro group independently respectively. R shows a hydrocarbon chain including the aromatic series which is not permuted [a permutation or], aliphatic series, or both. m and m' shows the integer of 1 to 3 independently respectively. n and n' shows the integer of 2 to 18 independently respectively. p shows the integer of 5 to 2000. x and y express the rate of an abundance ratio of a repeat unit, respectively, are $0 < x \leq 1$ and $0 \leq y < 1$, and fill the relation of $x + y = 1$. Moreover, it is desirable that R in said general formula (6) is equipped with the configuration unit which can form liquid crystallinity or a crystalline macromolecule, and the configuration unit which can form the macromolecule of amorphism, and it is more desirable that it is the functional group shown by said general formula (5).

[0044]

The polyester expressed with said general formula (6) can make the dicarboxylic acid monomer shown by said general formula (1), the optical responsibility dicarboxylic acid monomer shown by the following general formula (7), and the diol compound shown by the following general formula (8) able to react under existence of a suitable catalyst, and can be obtained.

[0045]

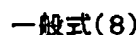
[Formula 12]



一般式(7)

[0046]

[Formula 13]

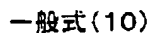


X shows the acid residue or the halogen atom of the benzoic acid which is not permuted [the phenyloxy radical which is not permuted / the benzyloxy radical which is not permuted / a low-grade alkyloxy radical, a permutation, or /, a permutation, or /, the acid residue of lower fatty acid, a permutation, or] among said general formula (7). Y shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group. Z shows a hydrogen atom, a methyl group, a methoxy group, a cyano group, and a nitro group. m shows the integer of 1 to 3. n shows the integer of 2 to 18.

U shows the low-grade alkynyl group which is not permuted / the low-grade alkenyl radical which is not permuted / the low-grade alkyl group which is not permuted / a hydrogen atom, a halogen atom, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] among said general formula (8). T shows sulfone association, sulfoxide association, ether linkage, thioether association, permutation imino association, or ketone association. q shows the integer of 1 to 4. l shows the integer of 2 to 18.

Especially the thing for which the polyester which consists of a repeat unit shown by the following general formula (10) as said photo-responsive polymer compound is used is desirable. The copolymerization polymer with this azobenzene derivative is very useful as material for optical recording from which crystalline control is easy and constitutes the sensitization layer of the thick film of an optical recording medium with the ratio of the configuration units R1 and R2 of a principal chain.

[Formula 14]



R1 expresses the configuration unit which can form liquid crystallinity or a crystalline macromolecule among said general formula (10), and R2 expresses the configuration unit which can form the macromolecule of amorphism. Y and Y' shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group independently respectively. Z and Z' shows a hydrogen atom, a methyl group, a methoxy group, a cyano group, and a nitro group independently respectively. R shows a hydrocarbon chain including the aromatic series which is not permuted [a permutation or], aliphatic series, or both. m and m' shows the integer of 1 to 3 independently respectively. n and n' shows the integer of 2 to 18 independently respectively. x, and y, r and s express the rate of an abundance ratio of a repeat unit, respectively.

It is $0 < x \leq 1$ and $0 \leq y < 1$, and the relation of $x+y=1$ is filled. It is $0 \leq r \leq 1$ and $0 \leq s \leq 1$, and the relation of $r+s=1$ is filled.

[0052]

The polyester expressed with said general formula (10) can make the diol compound shown by the dicarboxylic acid monomer shown by said general formula (1), the optical responsibility dicarboxylic acid monomer shown by said general formula (7), and said two kinds of general formulas (8) able to react under existence of a suitable catalyst, and can be obtained.

[0053]

(Optical recording medium)

In order to attain the 3rd purpose of the above, the optical recording medium of this invention is equipped with the sensitization layer containing the photo-responsive polymer compound or photo-responsive polymer constituent of this invention, and is characterized by recording information on this sensitization layer using at least one of the absorption change by optical exposure, refractive-index change, and the formation of a form status change. Moreover, the optical recording medium of this invention is equipped with the sensitization layer containing the polyester of this invention, and is characterized by recording information on this sensitization layer using at least one of the absorption change by optical exposure, refractive-index change, and the formation of a form status change.

[0054]

In the optical recording medium of this invention, a coloring matter absorbed amount and crystallinity are controlled using the above-mentioned material for optical recording (a photo-responsive polymer compound, a photo-responsive polymer constituent, polyester), and the sensitization layer of a thick film can be formed, without spoiling a recording characteristic. For example, thick-film-izing of 50 micrometers or more is also possible. Thereby, mass record is attained. In addition, as for the sensitization layer which consisted of above-mentioned material for optical recording, it is desirable that a thermotropic liquid crystal phase is not shown.

[0055]

Moreover, a hologram is recordable on the optical recording medium of this invention. For example, a hologram is independently recordable respectively by the case where the polarization direction of incidence body light and a reference beam is mutually parallel, and the case of being mutually perpendicular. Moreover, a hologram is recordable with the amplitude, phase, and the polarization direction of body light.

[0056]

(Optical recording regenerative apparatus)

In order to attain the 4th purpose of the above, the optical recording regenerative apparatus of this invention is characterized by using the optical recording medium of this invention and performing informational record and/or playback. Since the optical recording medium of this invention in which mass record is possible is used in the optical recording regenerative apparatus of this invention, record and playback of mass data are possible.

[0057]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail.

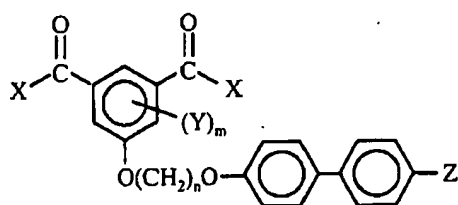
[Material for optical recording]

(Dicarboxylic acid monomer)

The dicarboxylic acid monomer of this invention expressed with the following general formula (1) is explained.

[0058]

[Formula 15]



一般式(1)

[0059]

X shows the acid residue or the halogen atom of the benzoic acid which is not permuted [the phenyloxy radical which is not permuted / the benzyloxy radical which is not permuted / a low-grade alkyloxy radical, a permutation, or /, a permutation, or /, the acid residue of lower fatty acid, a permutation, or] among a general formula (1). Also in these, the phenyloxy radical which is not permuted [a low-grade alkyloxy radical a permutation, or], the acid residue of lower fatty acid, and a halogen atom are desirable. As this substituent, a methyl group, an ethyl group, a halogen atom, a cyano group, etc. are mentioned.

[0060]

As said low-grade alkyloxy radical, a hydroxy group, a methyloxy radical, an ethyloxy radical, etc. are mentioned. As said benzyloxy radical, a benzyloxy radical, a methylbenzyl oxy-radical, an ethyl benzyloxy radical, a chloro benzyloxy radical, etc. are mentioned. As said phenyloxy radical, a phenyloxy radical, a methylphenyloxy radical, an ethylphenyloxy radical, a chlorophenyl oxy-radical, etc. are mentioned. As acid residue of said lower fatty acid, an acetyloxy radical, a chloroacetyloxy radical, a fluoro acetyloxy radical, a trifluoro acetyloxy radical, a cyano acetyloxy radical, etc. are mentioned. As acid residue of said benzoic acid, a benzoyloxy radical, a chlorobenzo yloxy radical, a fluorobenzo yloxy radical, a cyano benzoyloxy radical, etc. are mentioned. A chlorine atom, a bromine atom, etc. are mentioned as said halogen atom.

[0061]

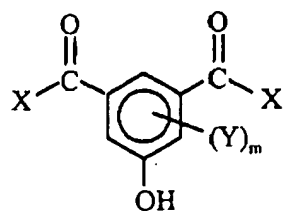
Y shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group among a general formula (1). As this low-grade alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, etc. are mentioned. Z shows a hydrogen atom, a methyl group, a methoxy group, a cyano group, and a nitro group. m -- the integer of 1 to 3 -- 1 is shown preferably. n -- the integer of 2 to 18 -- the integer of 4 to 12 is shown preferably.

[0062]

The dicarboxylic acid monomer shown by said general formula (1) makes the biphenyl derivative shown by the dicarboxylic acid derivative shown by the following general formula (2), and the following general formula (3) react under existence of a condensing agent, and is manufactured.

[0063]

[Formula 16]



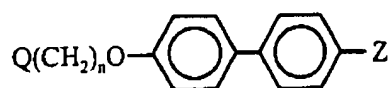
一般式(2)

[0064]

X, Y, and m are the same as that of X, Y, and m in a general formula (1) among a general formula (2).

[0065]

[Formula 17]



一般式(3)

[0066]

Q shows easily the atomic group from which it can be desorbed in response to nucleophilic substitution among a general formula (3) in an ether composition reaction condition. In said ether composition reaction condition, a halogen atom, a tosyl group, a trifluoro acetyloxy radical, etc. are easily mentioned in response to nucleophilic substitution as a group from which it can be desorbed. Also in these, a bromine atom and a tosyl group are desirable. Z shows a hydrogen atom, a methyl group, a methoxy group, a cyano group, and a nitro group among a general formula (3). n -- the integer of 2 to 18 -- the integer of 4 to 12 is shown preferably.

[0067]

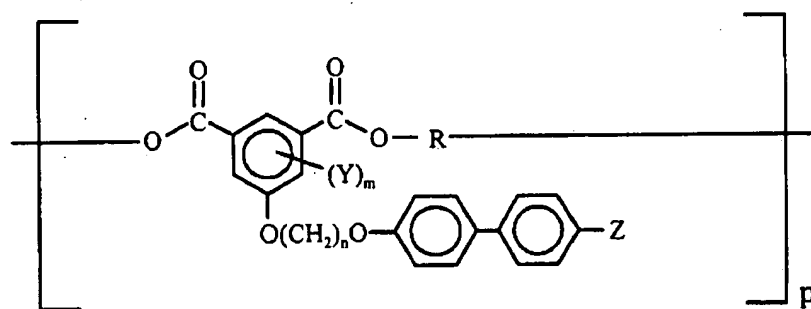
As said condensing agent, sodium-hydroxide, potassium-hydroxide, sodium-carbonate, sodium-hydrogencarbonate, potassium carbonate, potassium-hydrogencarbonate, triethylamine, tributylamine, pyridine, 1, and 8-diaza [5, 40] bicyclo-undecene-7 grade is mentioned. Also in these, potassium carbonate, triethylamine 1, and 8-diaza [5, 40] bicyclo undecene -7 are desirable.

(Binder polymer)

Next, the polyester of this invention expressed with the following general formula (4) is explained. This polyester is a new molecular entity and can be used as a binder polymer for coloring matter concentration control.

[0068]

[Formula 18]



一般式(4)

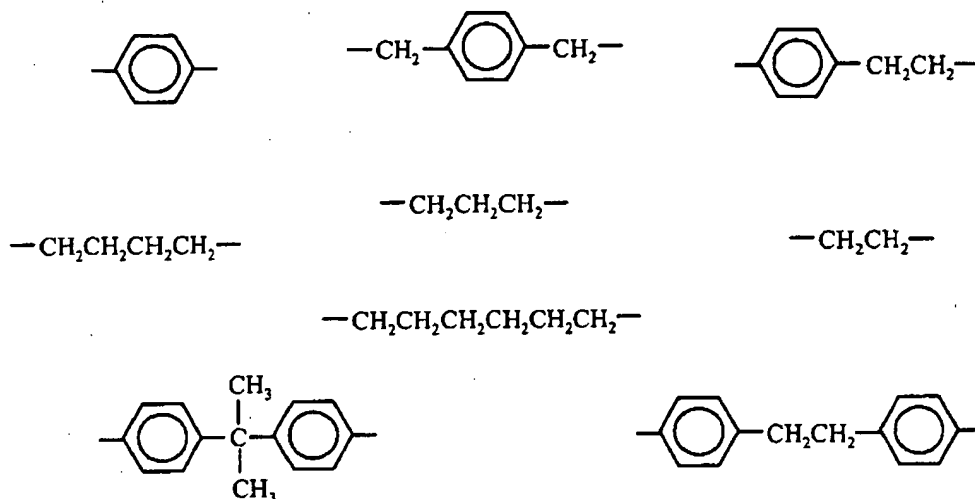
[0069]

Y, Z, m, and n are the same as that of Y, Z, m, and n in said general formula (1) among a general formula (4). p -- 5 to 2000 -- desirable -- 5 to 500 -- the integer of 10 to 100 is shown more preferably. R shows a hydrocarbon chain including the aromatic series which is not permuted [a permutation or], aliphatic series, or both. The crystallinity of a polymer is influenced by the structure of R of this

principal chain section. As a substituent, a methyl group, an ethyl group, a hydroxy group, a methoxy group, an ethoxy radical, a chlorine atom, etc. are mentioned. The following structure expression etc. is held as a hydrocarbon chain including the aromatic series which is not permuted [said permutation or], aliphatic series, or both.

[0070]

[Formula 19]



[0071]

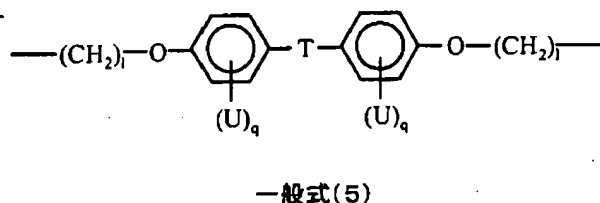
A hydrocarbon chain including the aromatic series which is not permuted [said permutation or], aliphatic series, or both may contain the atomic group (henceforth the atomic group of two functionality including a hetero atom team) of two functionality containing a hetero atom for sulfone association, sulfoxide association, ether linkage, thioether association, permutation imino association, ketone association, etc.

[0072]

As a hydrocarbon chain including the aromatic series which is not permuted [the permutation containing the atomic group of two functionality including said hetero atom team, or], aliphatic series, or both, the functional group shown by the following general formula (5) and (5-a) - (5-d) is mentioned. Also in these, the functional group shown by the following general formula (5) is desirable. As a functional group shown by the following general formula (5), the functional group shown by the following general formula (5-d) is desirable.

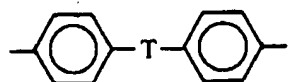
[0073]

[Formula 20]

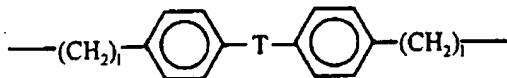


[0074]

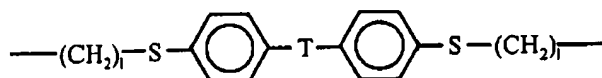
[Formula 21]



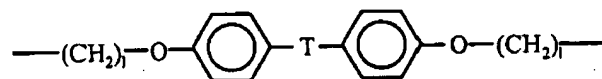
一般式(5-a)



一般式(5-b)



一般式(5-c)



一般式(5-d)

[0075]

U shows the low-grade alkynyl group which is not permuted [the low-grade alkenyl radical which is not permuted / the low-grade alkyl group which is not permuted / a hydrogen atom, a halogen atom, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] among a general formula (5). A low-grade alkyl group is desirable also in these. As this substituent, a hydrogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, an alkyl group, etc. are mentioned.

As said halogen atom and a low-grade alkyl group, it is the same as that of said mentioned thing. A vinyl group etc. is mentioned as said low-grade alkenyl radical. A propargyl radical etc. is mentioned as said low-grade alkynyl group.

[0076]

T shows direct coupling, sulfone association, sulfoxide association, ether linkage, thioether association, permutation imino association, or ketone association among a general formula (5) and (5-a) - (5-d). Also in these, sulfone association, ether linkage, and ketone association are desirable. the inside of a general formula (5), and q -- the integer of 1 to 4 -- the integer of 1 to 2 is shown preferably. the inside of a general formula (5), and l -- the integer of 2 to 18 -- the integer of 4 to 10 is shown preferably.

Moreover, it is the same as that of l in general formula (5-b) - (5-d).

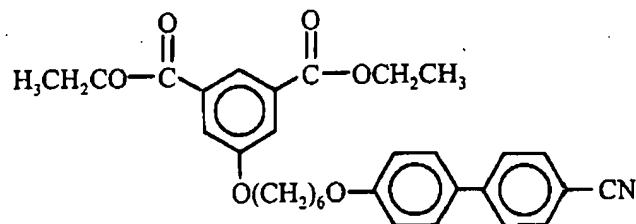
[0077]

The polyester shown by said general formula (4) is the following, and can be made and compounded. The derivative of the isophthalic acid shown with the following compound (1) which is one sort of the dicarboxylic acid monomer shown by said general formula (1) can be led to the polyester which combined the biphenyl derivative with the side chain by condensing like the diester of usual aromatic series dicarboxylic acid with aliphatic series diols various on suitable conditions, the diol containing a ring, and a bisphenol. For example, it can be made to be able to react by the diols guided from the bisphenol compound shown by the following general formula (8), and the elevated-temperature polycondensation method by the ester interchange, and the polyester compound shown by the following

general formula (9) which is one sort of the polyester shown by said general formula (4) can be compounded. Under the present circumstances, a better result will be obtained if the known reaction catalyst confirmed in the elevated-temperature polycondensation method by ester interchanges, such as calcium acetate, zinc acetate, and antimony oxide, as a reaction catalyst is used.

[0078]

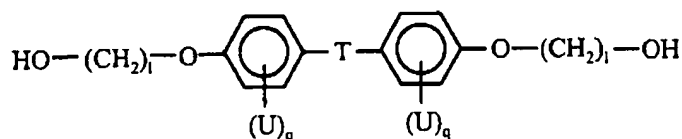
[Formula 22]



化合物(1)

[0079]

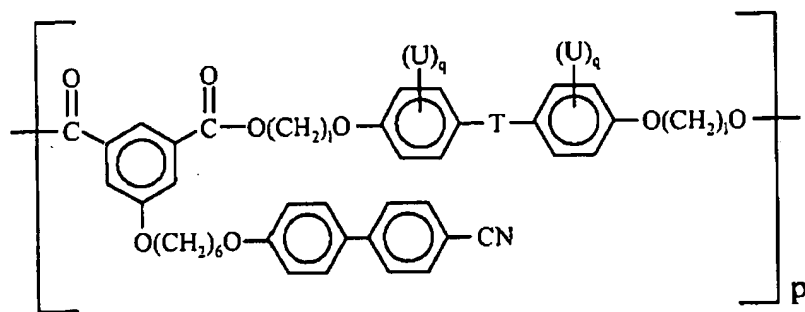
[Formula 23]



一般式(8)

[0080]

[Formula 24]



一般式(9)

[0081]

U, T, q, and l are the same as that of U, T, q, and l in a general formula (5) among a general formula (8) and (9). Moreover, p in a general formula (9) is the same as that of p in a general formula (4).

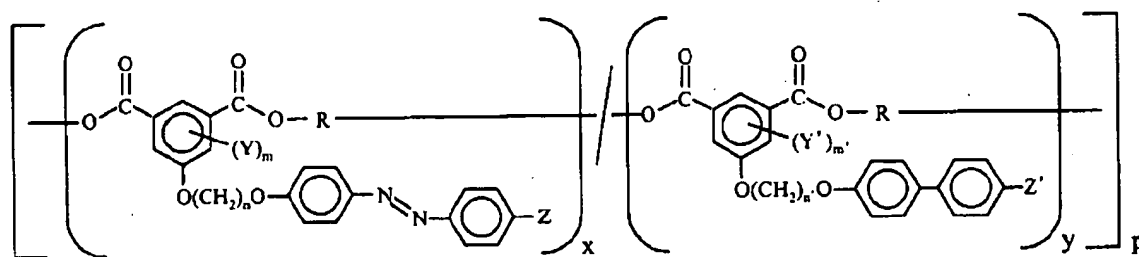
[0082]

(Optical responsibility polymer)

Next, the polyester of this invention shown by the following general formula (6) is explained. This polyester is a new molecular entity and can be used as an optical responsibility polymer.

[0083]

[Formula 25]



一般式(6)

[0084]

among a general formula (6), Y and Y' may be the same, or may differ, and is the same as that of Y in a general formula (4). Z and Z' may be the same, or may differ, and is the same as that of Z in a general formula (4). R is the same as that of R in a general formula (4), and the crystallinity of a polymer is influenced by the structure of R of this principal chain section. m and m' may be the same, or may differ, and is the same as that of m in a general formula (4). n and n' may be the same, or may differ, and is the same as that of n in a general formula (4). p is the same as that of p in a general formula (4). x and y express the rate of an abundance ratio of a repeat unit, respectively, are $0 < x \leq 1$ and $0 \leq y < 1$, and fill the relation of $x+y=1$.

[0085]

The polyester shown by said general formula (6) The derivative of the isophthalic acid shown with said compound (1) which is one sort of the dicarboxylic acid monomer shown by said general formula (1), The derivative of the isophthalic acid shown with the compound (2) containing the azobenzene which is one sort of the dicarboxylic acid monomer shown by said general formula (7), By mixing the diols guided from the bisphenol compound shown by said general formula (8) in a suitable amount, and making it react by the elevated-temperature polycondensation method by the ester interchange described previously A biphenyl derivative and an azobenzene derivative can be led to the polyester combined with the side chain.

[0086]

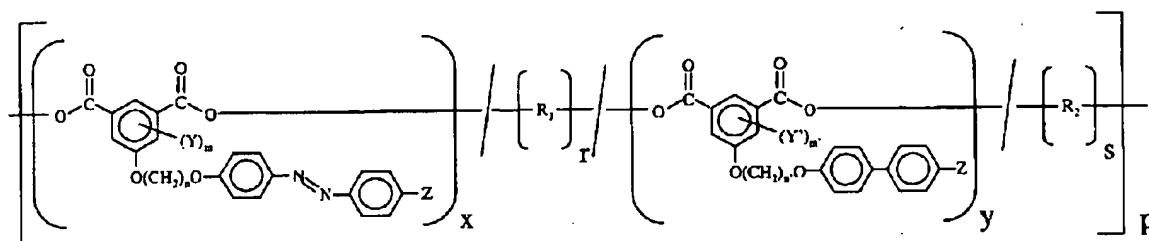
Here, the absorption coefficient of **** responsibility polyester is controllable by adjusting the ratio of two sorts of said dicarboxylic acid monomers according to a medium design. As for a ratio x, it is desirable to design from the influence of the azobenzene derivative which can carry out induction of the orientation change of a biphenyl derivative, and a viewpoint of the number of azobenzene units contained in a monad. That is, 0.0005 (1/p)-0.5 (an azobenzene derivative and a biphenyl derivative are 1:1) are desirable, and 0.05-0.5 are more desirable.

[0087]

Next, the polyester of this invention shown by the following general formula (10) is explained. This polyester is also a new molecular entity and can be used as an optical responsibility polymer.

[0088]

[Formula 26]



一般式 (10)

[0089]

R1 expresses the configuration unit which can form liquid crystallinity or a crystalline macromolecule among R in a general formula (4) among a general formula (10). Moreover, R2 expresses the configuration unit which can form the macromolecule of amorphism among R in a general formula (4). The crystallinity of a polymer is influenced by the structure of this principal chain section. That is, the crystallinity of a polymer is influenced by the structure and the ratio of the configuration units R1 and R2 of a principal chain. With the configuration unit which can form aforementioned liquid crystallinity or an aforementioned crystalline macromolecule The polymer which carried out the polymerization using one sort of principal chain configuration units is what gives the liquid crystallinity or the crystalline polymer in which a liquid crystal phase or the melting point is shown. For example, - (4 and 4'-carbonyl diphenylene dioxy) JIHEKISA Norian, 6 whose T is the ether linkage, 6 and 6'- (4 and 4'-oxydiphenylene dioxy) JIHEKISA Norian, etc. whose T in said general formula (8) is ketone association are mentioned. The amorphous polymer which, as for the configuration unit which can form the macromolecule of amorphism, the polymer which carried out the polymerization using one sort of principal chain configuration units does not show the melting point is given, and 6 and 6'- (4 and 4'-sulfonyl diphenylene dioxy) JIHEKISA Norian whose T in said general formula (8) is sulfone association is mentioned.

[0090]

Y and Y' may be the same, or may differ, and is the same as that of Y in a general formula (4). Z and Z' may be the same, or may differ, and is the same as that of Z in a general formula (4). m and m' may be the same, or may differ, and is the same as that of m in a general formula (4).

n and n' may be the same, or may differ, and is the same as that of n in a general formula (4). p shows the integer of 5 to 2000. x, and y, r and s express the rate of an abundance ratio of a repeat unit, respectively. It is $0 < x \leq 1$ and $0 \leq y < 1$, and the relation of $x + y = 1$ is filled. It is $0 \leq r \leq 1$ and $0 \leq s \leq 1$, and the relation of $r + s = 1$ is filled.

[0091]

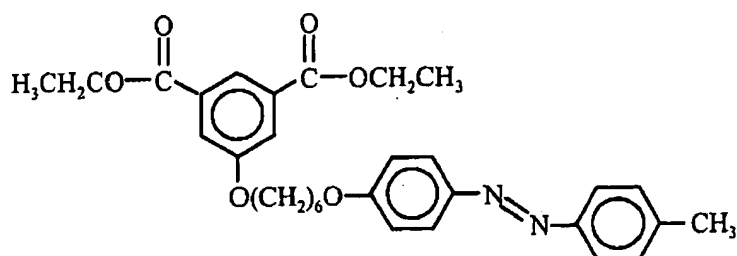
The polyester shown by said general formula (10) The derivative of the isophthalic acid shown with said compound (1) which is one sort of the dicarboxylic acid monomer shown by said general formula (1), The derivative of the isophthalic acid shown with the compound (2) containing the azobenzene which is one sort of the dicarboxylic acid monomer shown by said general formula (7), By mixing two sorts of diols guided from the bisphenol compound shown by said general formula (8) in a suitable amount, and making it react by the elevated-temperature polycondensation method by the ester interchange described previously A biphenyl derivative and an azobenzene derivative can be led to the polyester combined with the side chain.

[0092]

Here, the crystallinity of **** responsibility polyester is controllable by adjusting the ratio of the configuration unit of two kinds of said principal chains according to a medium design. From a viewpoint of a recording characteristic and dispersion, as for a ratio r, 0.2-0.95 are desirable, and 0.5-0.9 are more desirable.

[0093]

[Formula 27]



化合物(2)

[0094]

(Synthetic example of a binder polymer)

Dicarboxylic-acid monomer: Composition of 5-{6-[4-(4-cyanophenyl) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate

(1) Composition of a 4-(6-BUROMO hexyloxy)-4'-cyano biphenyl

4-hydroxy-4'-cyano biphenyl 0.2mol (39g), 1, and 6-dibromo hexane 2mol (487.5g), 1.45 mol [of anhydrous potassium carbonate] (200g), and acetone 800ml is put into the 2l. three-neck flask equipped with the mechanical stirrer, and it flowed back for 20 hours and was made to react using a water bath. Insoluble salts were filtered and removed after cooling to a room temperature. Hexane 500ml is put in, after condensing to about about 1 / 2 using a rotary evaporator, heating stirring and after that, it cools slowly to a room temperature, and further, it was left in the freezer and it was crystallized. After suction filtration, reduced pressure drying was washed and carried out by n-hexane, and the crude specified substance was obtained. 85% (61.3g) of yield, further, it recrystallized from ethanol and the purification specified substance 4-(6-BUROMO hexyloxy)-4'-cyano biphenyl was obtained. 58% (41.8g) of yield

[0095]

(2) Composition of 5-hydroxy diethyl isophthalate

One mol [of 5-hydroxy isophthalic acid] (182.4g) and ethanol 1500ml and 10ml of concentrated sulfuric acid are put into a 2l. three-neck flask, and it flowed back for 24 hours and was made to react using a water bath. After reaction termination, the system was condensed until about 1/was set to 2 by the rotary evaporator. The obtained solution was fed into about 20% of cold sodium-hydrogencarbonate water solution, and the massive white crude specified substance was deposited. This was carried out the ** exception and carried out reduced pressure drying.

96% (229g) of yield. Furthermore, it recrystallized from ethanol and 5-hydroxy diethyl isophthalate was obtained. 80% (190g) of yield.

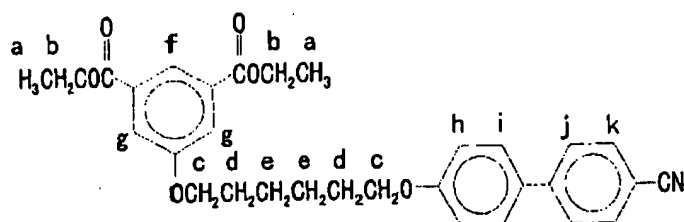
[0096]

(3) -- (-- diethyl isophthalate: which supported the cyano biphenyl -- 5-{6-[4-(4-cyanophenyl) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate --) -- composition

4-(6-BUROMO hexyloxy)-4'-cyano biphenyl 0.08mol (28.8g), 0.08 mol [of 5-hydroxy diethyl isophthalate] (16.6g), 0.12 mol [of anhydrous potassium carbonate] (19.2g), and acetone 400ml is put into a 1l. three-neck flask, and it flowed back for 24 hours and was made to react using a water bath. Reduced pressure drying of the precipitate which flows into about 4l. pure water, and turns into the crude specified substance was filtered, taken out and carried out after radiationnal cooling. 90% (37g) of yield. It was made to recrystallize with an acetone after that, and the diethyl isophthalate which supported the cyano biphenyl through the hexyl group which is the purpose compound was obtained. 73% (30g) of yield. Nuclear magnetic resonance (NMR) was measured about the obtained compound. A measurement result is shown below. Moreover, the peak corresponding to molecular weight 515.6 was checked as a result of mass analysis (Mass Spectrometry).

[0097]

[Formula 28]



水素の位置	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
δ in ppm	1.41	4.40	4.05	1.86	1.58	8.26	7.74	7.00	7.71	7.62	7.74

[0098]

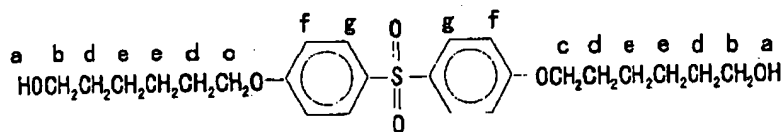
Principal-chain section monomer: Composition of 6 and 6'-(4 and 4'-sulfonyl diphenylene dioxy) JIHEKISA Norian

Take 4 and 4'-sulfonyl diphenol 0.3mol (82.3g), 6-chloro-1-hexanol 0.66mol (90.2g), and 0.7 mols (97g) of anhydrous potassium carbonate, 250ml of N.N-dimethylformamide is made to add and stir, and it is made to suspend. A system is heated at 160 degrees C using an oil bath, and is made to react for 24 hours. Then, the quality of a white powdered material which supplied to the water containing a small amount of hydrochloric acid, and was generated is dried a ** exception, and the crude specified substance is obtained. This is recrystallized from a water-N.N-dimethylformamide system and refined 6 and 6'-(4 and 4'-sulfonyl diphenylene dioxy) JIHEKISA Norian is obtained. 89% (120g) of yield. About the obtained compound, measurement of an infrared absorption spectrum (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) was performed. A measurement result is shown below.

IR: 2937cm⁻¹ (CH telescopic motion), 1594cm⁻¹ (C=C), 1252cm⁻¹ (C-O-C), and 1149cm⁻¹ (S=O)

[0099]

[Formula 29]



水素の位置	a, d, e	b	c	f	g
δ in ppm	1.40-1.81	3.65	3.98	6.91	7.82

[0100]

The binder polymer for coloring-matter concentration control (1): Composition of the polyester which has a cyano biphenyl in a side chain

It is made to react by about 10 Torr(s) at 160 degrees C for 20 minutes for 2 hours, stirring and heating [take to the 300ml three-neck flask equipped with a vacuum decompression device and stirring equipment,] 0.005 mol [of 5-{6-[4-(4-cyanophenyl) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate] (2.58g), 6, and 6'-(4 and 4'-sulfonyl diphenylene dioxy) JIHEKISA Norian 0.005mol (2.25g), and 0.05g of acetic-anhydride zinc under nitrogen-gas-atmosphere mind. Subsequently, a temperature up is carried

out to 180 degrees C, decompressing a system to 2Torr(s) gradually over 30 minutes. It is made to dissolve in chloroform after reaction termination, a solution is thrown into a methanol, and a crude polymer is taken out. After making this reprecipitate once again, boiling washing is carried out with a heat methanol and hot water, a ** exception, reduced pressure drying is carried out and target polyester is obtained. 82% (3.96g) of yield. The obtained polyester was number average molecular weight 8244, the glass transition temperature of 53 degrees C, and a transparent amorphous polymer.

[0101]

(Synthetic example of an optical responsibility polymer)

The optical responsibility dicarboxylic-acid monomer which supported the methyl azobenzene:

Composition of 5-{6-[4-(4-methyl phenylazo) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate

(1) (composition of a 4-hydroxy-4'-methyl azobenzene)

Put 750ml of 6 convention hydrochloric acids into a 3l. beaker, and put in and stir p-anisidine (4-methylaniline) 107g (one mol) broken finely here, it is made to suspend enough, 300g of **** is added here, and a system is cooled. On the other hand, 80g (1.16 mols) of sodium nitrites is dissolved in 500ml of water. It supplies in suspension, sodium-nitrite covering [400ml] it about 20 minutes, and this solution is stirred around 5 degrees C after dropping termination for 1 hour. The thing which made 1l. of 2 convention potassium hydroxide solution dissolve phenol 94g (one mol) in this solution is added gradually, and an after [mixing] 1 evening reaction is carried out. Carry out precipitate generated after reaction termination a ** exception, it is made to dry under reduced pressure, and crude 4-hydroxy-4'-methyl azobenzene 210g (almost quantitative) is obtained. Especially this thing was used for the next reaction, without refining. In addition, the maximum absorption wavelength (λ_{max}) of this compound was 345nm.

[0102]

(2) (composition of a 4-(6-BUROMO hexyloxy)-4'-methyl azobenzene)

4-hydroxy-4'-methyl azobenzenes [which were compounded like an example] g [42.4] (0.2 mols) and 1 and 6-dibromo hexane 448g (two mols) and 212g (1.5 mols) of anhydrous potassium carbonate are taken, acetone 800ml is added to the 2l. three-neck flask equipped with the mechanical stirrer, and it is made to stir and suspend it. This system of reaction is heated until an acetone flows back, and hydroxyazobenzene and bromohydrocarbon are made to react. After making it react for 20 hours, insoluble salts are carried out a ** exception and removed, and a system is condensed until about 1/3 is set to 3 by the rotary evaporator. The 4-(6-BUROMO hexyloxy)-4'-methyl azobenzene generated when this system was cooled in the refrigerator crystallizes. After filtering a product, and carrying out sequential washing by a small amount of cold acetone, the cold ether, and n-hexane, reduced pressure drying is carried out and crude 4-(6-BUROMO hexyloxy)-4'-methyl azobenzene 38.1g is obtained. (50.8% of yield) .

This was *****ed from ethanol and 4-(6-BUROMO hexyloxy)-4'-methyl azobenzene 32g (42% of yield) was obtained. The purity of analysis by high performance chromatography to this thing was 98.6% or more.

[0103]

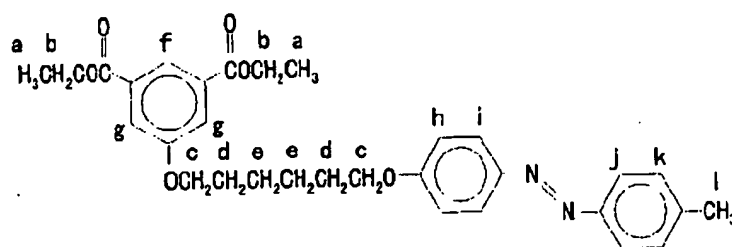
(3) (composition of 5-{6-[4-(4-methyl phenylazo) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate)

16.6g (0.07 mols) of 5-hydroxy diethyl isophthalate, 4-(6-BUROMO hexyloxy)-4'-methyl azobenzene 26.1g (0.07 mols), and 15.1g (0.11 mols) of anhydrous potassium carbonate are taken to a 1l. three-neck flask, and acetone 300ml is added to it here. Heating reflux is carried out for 24 hours, and this system is made to react. The system after reaction termination is supplied to 1500ml of cold water, and reduced pressure drying of the generated 5-{6-[4-(4-methyl phenylazo) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate is carried out a ** exception. 83% (35.1g) of yield. This is *****ed twice from an acetone and 30.1g (80.1%) of 5-{6-[4-(4-methyl phenylazo) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate which is the specified substance is obtained. The purity of analysis by high performance chromatography to this thing was 98.5% or more. About the obtained compound, measurement of an infrared absorption spectrum (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) was performed. A measurement result is shown below.

IR: 2938cm⁻¹ (CH telescopic motion), 1716cm⁻¹ (ester C=O), 1601cm⁻¹ (C=C), 1580cm⁻¹ (N=N), and 1246cm⁻¹ (C-O-C)

[0104]

[Formula 30]



水素の位置	a	b	c	d	e	f	g	h, k	i, j	l
δ in ppm	1.41	4.41	4.05	1.87	1.58	8.27	7.75	6.98-7.01	7.85-7.88	3.88

[0105]

Optical responsibility polymer: Composition of the polyester which has a cyano biphenyl and a methyl azobenzene in a side chain

As a dicarboxylic acid monomer which supported the cyano biphenyl, 5-{6-[4-(4-cyanophenyl) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate, As an optical responsibility dicarboxylic acid monomer which supported the methyl azobenzene As 5-{6-[4-(4-methyl phenylazo) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate and a principal chain section monomer Four sorts of polymers from which the copolymerization ratio of a coloring matter (methyl azobenzene) side chain differs were compounded using the same approach as the example of the polyester composition described previously using 6 and 6'-(4 and 4'-sulfonyl diphenylene dioxy) JIHEKISA Norian. Table 1 is asked for the mixed ratio of the ingredient in each composition. Moreover, the structure expression of the compounded polyester is shown below. The yield of each obtained polymer, number average molecular weight, and glass transition temperature are shown in Table 2. These polymers were transparent amorphous polymers without dispersion.

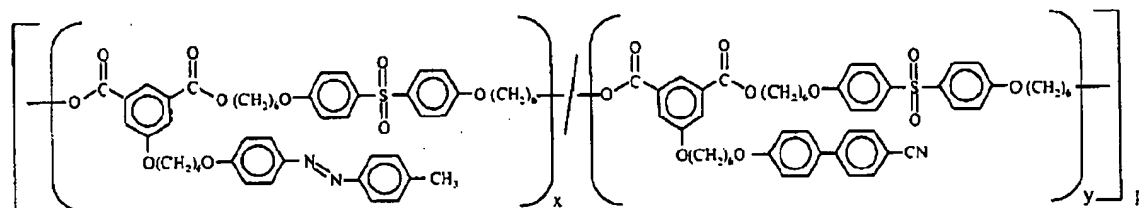
[0106]

[Table 1]

色素側鎖共重合比率	シアノビフェニ ルを担持した側 鎖部モノマー	メチルアゾベン ゼンを担持した 側鎖部モノマー	主鎖部モノマー	酢酸亜鉛
ポリマー1 (100%:x=1,y=0)	0g	2.66g	2.25g	0.05g
ポリマー2 (50%:x=0.5,y=0.5)	1.29g	1.33g	2.25g	0.05g
ポリマー3 (33%:x=0.33,y=0.67)	1.72g	0.89g	2.25g	0.05g
ポリマー4 (20%:x=0.2,y=0.8)	2.06g	0.53g	2.25g	0.05g

[0107]

[Formula 31]



[0108]

[Table 2]

色素側鎖共重合比率	収率 (収量)	数平均分子量	ガラス転移温度
ポリマー1 (100%:x=1,y=0)	75.8% (3.73g)	8540	53°C
ポリマー2 (50%:x=0.5,y=0.5)	82.1% (4.00g)	8462	53°C
ポリマー3 (33%:x=0.33,y=0.67)	76.0% (3.70g)	8561	51°C
ポリマー4 (20%:x=0.2,y=0.8)	81.5% (3.95g)	7957	52°C

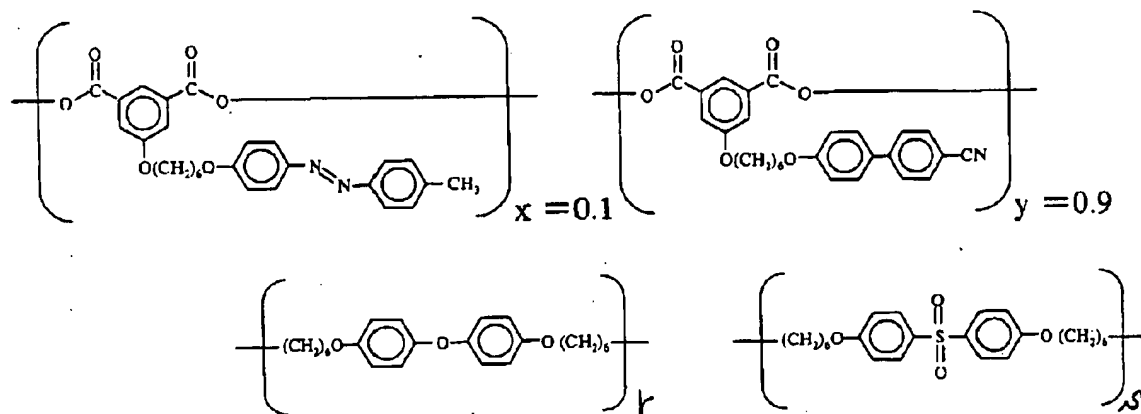
[0109]

Optical responsibility polymer: Composition of the polyester which has a cyano biphenyl and a methyl azobenzene in a side chain including two sorts of principal chain configuration parts

As a dicarboxylic acid monomer which supported the cyano biphenyl, 5-{6-[4-(4-cyanophenyl) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate, As an optical responsibility dicarboxylic acid monomer which supported the methyl azobenzene As 5-{6-[4-(4-methyl phenylazo) phenoxy] hexyloxy} diethyl isophthalate and a principal chain section monomer 6 and 6'-(4 and 4'-sulfonyl diphenylene dioxy) JIHEKISA Norian, And six sorts of polymers from which the copolymerization ratio of a principal chain section monomer differs were compounded using the same approach as the example of the polyester composition described previously using 6 and 6'-(4 and 4'-oxydiphenylene dioxy) JIHEKISA Norian compounded by the same approach as this. The structure expression of the compounded polymer is shown below. the ratio r of the principal chain section monomer which the ratio x of an optical responsibility side chain is 0.1, and has ether linkage -- 0, 0.1, 0.5, 0.8, and 0. -- it is 9 and 1.0.

[0110]

[Formula 32]



[0111]

[Optical recording medium]

(Component of a sensitization layer)

The optical recording medium of this invention is equipped with the sensitization layer which consisted of predetermined material for optical recording.

[0112]

the line of the optical responsibility radical geometrical-isomerism-ized by optical exposure as material for optical recording, and liquid crystallinity -- the photo-responsive polymer compound with which the meso gene radical was combined as a side chain can be used. the line of the liquid crystallinity which is not geometrical-isomerism-ized in a compound -- while controlling a coloring matter absorbed amount by introducing a meso gene radical, the orientation change by the optical exposure of an optical responsibility radical can be reinforced and fixed. Thereby, it follows, and thick-film-ization can be attained, maintaining good record sensibility. the line of the optical responsibility radical geometrical-isomerism-ized by optical exposure also in this at this ring including a ring to a principal chain, and liquid crystallinity -- especially the photo-responsive polymer compound with which the meso gene radical was combined as a side chain is desirable. The side chain is combined with the ring fixed to the principal chain with this compound, and crystalline control of a polymer is easy. Therefore, thick-film-ization can be attained, maintaining high record holdout.

[0113]

Moreover, the photo-responsive polymer compound which introduced into the principal chain of the same molecule at coincidence the configuration unit which can form liquid crystallinity or a crystalline macromolecule, and the configuration unit which can form the macromolecule of amorphism as material for optical recording is desirable. It is possible to perform continuous crystalline control easily by changing the percentage of the principal chain section with this compound. Moreover, the copolymerization ratio which also increases optical induced birefringence also exists, reducing dispersion resulting from crystallinity. Therefore, it is possible to realize both reduction of dispersion and improvement in an optical induction anisotropy, higher record holdout can be maintained, and thick-film-ization can be attained to coincidence.

[0114]

Here, as a high molecular compound which contains a ring in a principal chain, the polyester obtained by carrying out the polycondensation of dicarboxylic acid and diols, such as a phthalic acid and isophthalic acid, is mentioned, for example. Moreover, the isomerization radical containing an azobenzene frame is mentioned as an optical responsibility radical geometrical-isomerism-ized by optical exposure. the line of liquid crystallinity -- as a meso gene radical, a meso gene radical with a geometric cylindrical configuration is mentioned including a biphenyl frame.

[0115]

Thus, as an optical responsibility polymer by which coloring matter concentration was controlled, the optical responsibility polyester (copolymer) shown by said general formula (6) obtained by copolymerizing the dicarboxylic acid monomer containing a biphenyl frame and the dicarboxylic acid monomer containing an azobenzene frame can be used suitably, for example.

[0116]

moreover, the photo-responsive polymer compound with which the optical responsibility radical geometrical-isomerism-ized by optical exposure was combined as a side chain as material for optical recording and the line of liquid crystallinity -- the photo-responsive polymer constituent with which the meso gene radical was constituted including the non-photo-responsive polymer compound combined as a side chain can also be used. the line of the liquid crystallinity which is not geometrical-isomerism-ized -- a coloring matter absorbed amount is controllable also by blending the non-photo-responsive polymer compound which has a meso gene radical as a binder polymer to the polymer which contains low-molecular coloring matter and a low-molecular azobenzene derivative as a configuration part. Moreover, the orientation change by the optical exposure of an optical responsibility radical can also be reinforced and fixed.

[0117]

in addition, the photo-responsive polymer compound with which the optical responsibility radical geometrical-isomerism-ized by optical exposure at this ring including a ring to a principal chain was combined as a side chain and a principal chain -- a ring -- containing -- this ring -- the line of liquid crystallinity -- the photo-responsive polymer constituent with which the meso gene radical was constituted including the non-photo-responsive polymer compound combined as a side chain can also be used. The side chain is combined with the ring fixed to the principal chain in the high molecular compound contained in this constituent, and crystalline control of a polymer is easy. Therefore, thick-film-ization can be attained, maintaining high record holdout.

[0118]

Furthermore, about each high molecular compound, by introducing into the principal chain of the same molecule at coincidence the configuration unit which can form liquid crystallinity or a crystalline macromolecule, and the configuration unit which can form the macromolecule of amorphism, crystalline control can be performed still more easily and reduction of dispersion and enhancement of orientation change of an optical responsibility radical can be realized to coincidence.

[0119]

For example, the polyester expressed with said general formula (4) as a binder polymer is suitable. Moreover, the polyester expressed with said general formula (4) can be blended in the optical responsibility polyester shown by said general formula (6), and coloring matter concentration can also be controlled in it.

[0120]

In addition, to the above-mentioned material for optical recording, additives, such as phthalic ester, can be added for the purpose, such as adhesive improvement to membrane formation nature and an opposite substrate.

[0121]

(Structure of an optical recording medium)

The optical recording medium of this invention may consist of sensitization layers which consist of a substrate and the above-mentioned material for optical recording, and may be formed by the above-mentioned material for optical recording by using the whole optical recording medium as a sensitization layer. Although there will be especially no limit as a substrate if it is transparence and the thing which is strong and does not have remarkable deterioration and a dimensional change in the usual temperature and a humidity field in an operating wavelength field, soda glass, borosilicate glass, potash glass, an acrylic board, a polycarbonate, a polyethylene terephthalate (PET) sheet, etc. are mentioned, for example.

[0122]

The optical recording medium of this invention is enabling thick-film-ization of the conventionally difficult sensitization layer by using the above-mentioned material for optical recording. The thickness of a sensitization layer can be changed in 10 micrometers - 10000 micrometers, without spoiling an optical recording property. A record multiplicity can be raised so that the thickness of a sensitization layer becomes thick, but since the diffraction efficiency of the hologram multiplexed in inverse proportion to the abbreviation square of a multiplicity falls, the range which makes multiplex [thousands] possible about, i.e., the range of 50 micrometers - 1000 micrometers, is suitable.

[0123]

The optical recording medium of this invention can be fabricated in two-dimensional or three-dimension-configurations, such as the shape of the shape of the shape of a sheet, and a tape, and a film, and a disk. As a concrete approach, material for optical recording is dissolved in the halogen system solvent of aliphatic series, such as chloroform, a methylene chloride, o-dichloro BENSEN, a tetrahydrofuran, an anisole, and an acetophenone, or aromatic series, an ethers solvent, etc., and this solution can be applied on substrates, such as glass, and can be fabricated to the optical recording medium of transparence and the shape of a tough film. Moreover, it can fabricate in the shape of a film also by carrying out heating compression of the solid-state of the shape of the powder of material for optical recording, a pellet, or a flake by hot pressing etc.

[0124]

As a suitable gestalt of the optical recording medium of this invention, the optical recording medium of following the (1) - (5) is mentioned. (1) The optical recording medium which have a disk-like configuration, rotate this, and the record reproducing head is made to scan on a radius vector, and can perform record playback. (2) The optical recording medium which have a sheet-like configuration, and the record reproducing head is made to scan in the two-dimensional direction on this, and can perform record playback. (3) The optical recording medium [having a tape-like configuration and rolling this round] which the fixed part is made to scan by the record reproducing head, and can perform record playback. (4) The optical recording medium which it has the configuration of the shape of bulk of a three dimension, this is fixed on immobilization or a movable stage, and the front face or interior is scanned by movable or the fixed record reproducing head, and can perform record playback. (5) The optical recording medium which the laminating of the film-like thing is carried out suitably, and it has two-dimensional configurations, such as the shape of the shape of the shape of a disk, and a sheet, and a card, or other three-dimension-configurations, and the record reproducing head is made to scan and can perform record playback by the approach which is an approach given in this at (1) - (4), or combined these.

[0125]

[The applicable record approach]

The optical recording medium of this invention is used for the optical recording using the absorption change of material for optical recording accompanying the optical exposure to material for optical recording, or heat impression, refractive-index change, or form status change-ization. As the optical recording approach, hologram record, the rate modulation record of light absorption, the rate modulation record of a light reflex, optical induction relief formation, etc. are mentioned. The optical recording approach suitable also in these for the optical recording medium of this invention is hologram record. Furthermore, the optical recording medium of this invention is independently recordable by the case where the polarization direction of incidence body light and a reference beam is parallel, and the case of being perpendicular. If polarization arrangement of two light waves at the time of hologram record is arrangement in which it is not restricted to these and the optical intensity distribution or polarization distribution by interference is formed, it is selectable in the thing of arbitration.

[0126]

[Production of an optical recording medium]

Four sorts of optical responsibility polymers of the polymers 1-4 shown in said Table 1 and 2, Three sorts of blend polymer with said binder polymer (1) shown in the polymer 1 blended so that the content ratio of polymers 2-4 and a methyl azobenzene might become equal (adjustment), and the synthetic example, And two sorts of different configuration parts were introduced into the principal chain section, and the optical recording medium was produced by the following two approaches using a total of 13 sorts of material for optical recording of six sorts of optical responsibility polymers to which the ratio was changed.

(1) Spin coat film

Each of the polymer which is material for optical recording was dissolved in chloroform at a rate of 0.1g/ml, on the glass substrate which washed each solution, the spin coat was carried out on condition that 1000rpm and 10sec, and 13 kinds of thin films were formed. After desiccation, when thickness was measured with the sensing-pin type surface roughness meter, it was a 1-1.5-micrometer thin film. The front face is uniform and the transparent amorphous film without dispersion was obtained except some film which used 6 and 6'-(4 and 4'-oxydiphenylene dioxy) JIHEKISA Norian for the principal chain section monomer. The film with which dispersion was seen was used as the transparent amorphous film by heating / quenching processing.

(2) Sandwiches mold glass cell medium

The flake-like polymer was carried on the washed glass substrate, and the glass substrate was further carried on it. The sandwiches mold glass cell medium which put material for optical recording with two glass substrates was produced by carrying out hot press to the bottom of reduced pressure. The thickness

of a material-for-optical-recording layer produced four kinds of different cel media from 50 micrometers, 100 micrometers, 180 micrometers, and 500 micrometers about three sorts of blend polymer with said binder polymer (1) shown in four sorts of optical responsibility polymers of the polymers 1-4 shown in said Table 1 and 2 and the polymer 1 blended so that the content ratio of polymers 2-4 and a methyl azobenzene might become equal (adjustment), and the synthetic example. Thickness was controlled by using the film of thickness equal to thickness for a spacer. Thus, the produced cel medium was transparent homogeneous membrane without dispersion or air bubbles.

[0127]

Moreover, two sorts of different configuration parts were introduced into the principal chain section, and the thickness of a material-for-optical-recording layer produced the cel medium which is 250 micrometers about six sorts of optical responsibility polymers to which the copolymerization ratio was changed. By the medium with the high ratio of principal chain section monomer, 6, and 6'-(4 and 4'-oxydiphenylene dioxy) JIHEKISA Norian, the fall of the transparency by dispersion was checked visually.

[0128]

The absorption coefficient in the wavelength of 515nm of the thin film obtained from four kinds of optical responsibility polymers of polymers 1-4 by drawing 1 is shown. By changing the copolymerization ratio y of the monomer which supported the cyano biphenyl to the side chain from drawing 1 shows that the absorption coefficient α of a polymer is controllable. That is, an absorption coefficient α falls, so that the copolymerization ratio y increases.

[0129]

Moreover, the permeability in the wavelength of 515nm of the cel medium of 100-micrometer thickness obtained from these light responsibility polymer by drawing 2 is shown. As shown in drawing 2, the permeability of a thick-film medium can be increased by gathering the copolymerization ratio y of the monomer which supported the cyano biphenyl to the side chain. Especially, the permeability of a thick-film medium increases [the copolymerization ratio y] rapidly or more by 0.6.

[0130]

[Optical anisotropy (birefringence) record by polarization exposure]

Next, the example which performed birefringence record by linearly polarized light exposure using the optical recording medium of this invention is explained. The used optical system is shown in drawing 3.

[0131]

As shown in drawing 3, it carried out incidence to the polymer which constitutes an optical recording medium 18 from Ar ion laser 10 through 1/2 wavelength plate 12, the pinhole 14, and the half mirror 16, having used the linearly polarized light (7.9mW) with a wavelength [with sensibility] of 515nm as record light. Moreover, incidence was carried out from He Ne laser 20 at the include angle of 45 degrees to the polarization shaft through the mirror 22, 1/2 wavelength plate 24, the lens 26, and the half mirror 16 by making the linearly polarized light with a wavelength of 633nm into pump light. The laser beam which penetrated the optical recording medium 18 passes an interference filter 28, it separates into the polarization component a component and the polarization direction cross at right angles mutually by the polarization beam splitter 30, and the optical output of each polarization component is respectively measured with two power meters 32 and 34. Birefringence change was computed from the polarization condition of the transmitted light using the measured value of two power meters 32 and 34.

[0132]

When the optical recording medium of the spin coat film of 13 sorts of polymers described previously was carried out, it was used and birefringence record was performed, in all media, the birefringence checked induction and being saved. Therefore, the optical recording medium of this invention is applicable to record playback of the optical anisotropy by polarization exposure.

[0133]

Here, in order to check the introductory effectiveness of the dicarboxylic acid monomer which supported the biphenyl derivative of this invention, the spin coat film by the blend ingredient of the

above-mentioned polymer 1 which has a methyl azobenzene in a side chain, and the binder polymer (1) which has a cyano biphenyl in a side chain was compared with the spin coat film by the blend ingredient of the above-mentioned polymer 1 and a binder polymer without a side chain about the optical induction anisotropy. The binder polymer without a side chain was compounded using diethyl isophthalate as a monomer. Both sides made the content of a polymer 1 equal.

[0134]

The situation of aging of birefringence change Δn is shown in drawing 4. Here, it exposed on condition that 1 W/cm² and 1800sec, and birefringence record was carried out. By the medium using the binder polymer (1) of this invention, induction of the birefringence was carried out with the polarization exposure, and birefringence change was saved after polarization cutoff. On the other hand, the birefringence of induction and saving was not completed by the medium using a binder polymer without a side chain.

[0135]

This difference expresses the introductory effectiveness of the dicarboxylic acid monomer which supported the biphenyl derivative in this invention directly. That is, the cyano biphenyl radical combined with the side chain of a binder polymer (1) restrains the maneuverability of a methyl azobenzene moderately, and is considered to have contributed to holding record by orientation change of a methyl azobenzene. Thus, by introducing into the film the dicarboxylic acid monomer which supported the biphenyl derivative, while making coloring matter concentration of a thin film controllable, the optical recording nature based on orientation change of an azobenzene can be held.

[0136]

Next, in order to check the effectiveness of the crystalline control in the high molecular compound of this invention, using six sorts of optical responsibility polymers from which the copolymerization ratio of the principal chain section differs, the spin coat film was produced respectively and optical induced birefringence was recorded. the copolymerization ratio r of the principal chain section monomer which has ether linkage -- 0, 0.1, 0.5, 0.8, and 1.0 -- it is 9 and 1.0. The situation of time amount change of birefringence change Δn to a copolymerization ratio is shown. In measurement of birefringence change Δn , it exposed on condition that 2 W/cm², 900sec, and birefringence record was carried out. Moreover, the birefringence recorded on drawing 12 and the permeability which the thickness of a sensitization layer measured using the cel medium which is 250 micrometers were plotted to the copolymerization ratio. In addition, helium-Ne laser 633nm light was used for transmissometry.

[0137]

First, the crystalline control by the difference in principal chain section structure is explained based on a measurement result in case the copolymerization ratios of the principal chain section are 0 and 1.0. The principal chain section structure of having, the case, i.e., sulfone association, of a ratio 0, gives the macromolecule of amorphism with which the melting point does not exist. As shown in drawing 11 and drawing 12, the recordable birefringence of this macromolecule is relatively low, but since a thick film without dispersion can be formed, high medium permeability is shown. On the other hand, the principal chain section structure of having in the case of a ratio 1.0 (i.e., ether linkage) forms a crystalline polymer. Although permeability will fall even to 0.36% by the medium which has 250-micrometer thickness for big dispersion resulting from crystallinity, a recordable birefringence is larger than the macromolecule of amorphism, does not have the relaxation after record light cutoff, either, and shows high record holdout. Thus, the side chain is combined with the ring fixed to the principal chain, it is using a different principal chain section monomer, and the high molecular compound in this invention can control the crystallinity of a macromolecule.

[0138]

Next, the crystalline control by the copolymerization ratio of the principal chain section is explained. If the ratio of the monomer which has the ether linkage which forms a crystalline macromolecule is made to increase, it is possible to make the birefringence which controls decline in the permeability by dispersion, and is recorded as shown in drawing 12 increase continuously. It is possible for a recordable birefringence to also increase it, while improving sharply the fall by dispersion of the crystalline

macromolecule which is the copolymerization ratio 1.0 with the macromolecule which set to 0.9 the copolymerization ratio of the principal chain which has ether linkage for it to be surprised furthermore. Moreover, as shown in drawing 11, the increment in the birefringence recorded contributes also to improvement in record sensibility directly. Drawing 13 shows the diffraction efficiency over the exposure energy when carrying out hologram record by the record approach mentioned later. The result (250 micrometers of thickness) depended on the macromolecule of the copolymerization ratio 0.9 of the principal chain which has ether linkage which was the most expensive as for sensibility in birefringence record was shown as compared with the medium using the amorphous polymer of the copolymerization ratio 0 of a principal chain. Where the maximum diffraction efficiency is maintained, exposure energy which reaches maximum can be about set to one sixth, and this invention shows that high-sensitivity-izing of a thick-film medium is possible. Thus, it is possible to control crystallinity by changing the copolymerization ratio of the principal chain section easily, and record holdout is high at low dispersion, and the thick-film medium excellent also in record sensibility can be produced.

[0139]

[Hologram record]

Next, the example which performed hologram record using the optical recording medium of this invention is explained. The used optical system is shown in drawing 5.

[0140]

As shown in drawing 5, 515nm oscillation line of Ar ion laser 36 was used for record playback. The linearly polarized light by which outgoing radiation was carried out from laser 36 is divided into two light waves of signal light and a reference beam by the polarization beam splitter 40 after polarization rotates with 1/2 wavelength plate 38. At this time, the balance of two light waves on the strength can be adjusted by controlling the angle of rotation of polarization. These 2 light wave crosses in an optical recording medium 42, and has composition which carries out induction of the optical anisotropy into a medium according to the intensity distribution by interference of two light waves, or polarization distribution. 1/2 wavelength plate 44 in a signal light optical path controls polarization of signal light, and an intensity modulation hologram with the parallel polarization direction of signal light and a reference beam or a polarization modulation hologram with both perpendicular polarization direction becomes recordable by this. At the time of playback, by irradiating only a reference beam at an optical recording medium 42, the diffracted light by the recorded hologram is obtained and the optical output can be measured with a power meter 45. The diffraction efficiency of an optical recording medium was computed by asking for the ratio of the diffracted-light reinforcement to the optical reinforcement of a reference beam.

[0141]

Drawing 6 plots conventionally the diffraction efficiency of the optical recording medium which used the optical responsibility polymer of this invention to the thickness of a sensitization layer (in drawing 6, it is displayed as an "optical recording layer".) as compared with the optical recording medium using a polymer. Here, the acquired diffraction efficiency is based on the polarization hologram recorded when signal light and a reference beam turned into polarization of a direction respectively level in space, and polarization of a direction perpendicular to space.

[0142]

(a) corresponds to the polyester which has a cyano azobenzene in a side chain among drawing. In addition, the polyester which has a cyano azobenzene in a side chain is indicated by "3 "Hologram record playback (II) of the polarization using an azo polymer" besides pan Jiro, the collection of 59th Japan Society of Applied Physics academic lecture meeting lecture drafts, and p.1015" (1998). Moreover, (b) is the result of receiving the polyester which has the methyl azobenzene indicated by JP,2000-109719,A in a side chain among drawing. As for both, it understands that diffraction efficiency falls rapidly with the increment in thickness.

[0143]

On the other hand, among drawing, (c), (d), and (e) are the optical recording media using the optical responsibility polymer by this invention, and correspond to the polymer 2 described previously, a

polymer 3, and a polymer 4, respectively. As this result shows, compared with the optical recording medium of the conventional technique, as for the optical recording medium of this invention, the diffraction efficiency of 10000 times or more can be acquired by 100 or more times and 150-micrometer thickness at 100-micrometer thickness. It is thought that such effectiveness is acquired that the absorption loss of a medium was reduced and by having reduced dispersion by amorphous-ization.

[0144]

Moreover, the exposure-time change of diffraction efficiency in the optical recording medium of 100-micrometer thickness which used the polymer 2 of this invention for drawing 7, and the optical recording medium of 50-micrometer thickness using the polymer (polyester which has a cyano azobenzene in a side chain) conventionally is expressed. That is, exposure energy increases in proportion to the exposure time. The optical recording medium which used the optical responsibility polymer of this invention is understood that sensibility is more thickly [than the optical recording medium of the conventional technique] high. Thus, it is possible to be able to realize high diffraction efficiency, even if it thick-film-izes, and to also raise the sensibility of an optical recording medium by using the optical responsibility polymer in this invention.

[0145]

The diffraction-efficiency change to the exposure energy of the intensity modulation hologram recorded on the optical recording medium of 100-micrometer thickness which used the polymer 2 of this invention for drawing 8, and a polarization modulation hologram is shown. The optical recording medium of this invention can record the hologram of both types. The polarization hologram recorded by level polarization and perpendicular polarization rotates the polarization direction of a reference beam 90 degrees at the time of playback. Therefore, if it reads by the same reference beam, since polarization of both diffracted light differs 90 degrees, it is independently reproducible [polarization], after carrying out multiplex exposure of the hologram of both types into the same volume with a polarization beam splitter and a polarizing plate, respectively.

[0146]

Thus, polarization multiplex record is possible for the optical recording medium using the optical responsibility polymer of this invention. moreover, it is shown in drawing 8 -- as -- the diffraction efficiency of an intensity modulation hologram and a polarization modulation hologram, and both types -- abbreviation -- it is equal. It can use by using this property as an optical recording medium in which polarization record is possible. That is, it is available as a vector holographic memory medium in which the record playback which encodes information as polarization distribution with an approach which is indicated by JP,10-340479,A, and equipment, the optical operation of a data page by which polarization multiplex record was carried out are possible.

[0147]

[Digital holographic memory]

Next, the example which applied the optical recording medium which used the optical responsibility polymer of this invention to digital holographic memory is explained. The used memory system is shown in drawing 9.

[0148]

It recorded using the wavelength oscillation line of 532nm of the solid state laser 46 of laser diode excitation. Incidence of the laser beam by which outgoing radiation was carried out from solid state laser 46 is carried out to a polarization beam splitter 50 through 1/2 wavelength plate 48, and it is divided into two light waves of signal light and a reference beam by the polarization beam splitter 50. Signal light is expanded, is collimated by the lens system 52 and passes the space optical modulator 54 according to it. At this time, the data encoded according to information are expressed by the light and darkness of the liquid crystal display which is the space optical modulator 54, and are given to signal light. Then, with a lens 56, the Fourier transform of the signal light is carried out, and it is irradiated into an optical recording medium 58. On the other hand, a reference beam is made into a spherical wave with the lens 60 placed just before the optical recording medium 58, and it is irradiated so that it may lap with signal light in an optical recording medium 58.

[0149]

Thus, the interference fringe by signal light and the reference beam is formed in an optical recording medium 58, induction of the optical anisotropy is carried out according to this, and a hologram is recorded. At the time of playback, the Fourier transform of the light diffracted by this spherical-surface reference wave is carried out with a lens 62, it chooses the polarization angle component of arbitration with a polarizing plate 64, and has composition which carries out image formation to CCD camera 66. Binarization of the intensity distribution reproduced by CCD camera 66 is carried out by the suitable threshold, it is decoding by the suitable approach and the recorded information is reproduced.

[0150]

Record playback of digital data was performed using the glass cell mold optical recording medium of 100-micrometer thickness which used the polymer 2 in this invention. Package record playback of the text data of 19.2kbits was carried out having used 160x120 pixels of a space optical modulator as 1 page. Text data was [the reproduced two-dimensional digital data] reproducible errorless binarization and by decoding with the suitable threshold. Here, in this example, although record playback of the binary digital data was carried out according to signal luminous-intensity distribution, the encoding approach may not be restricted to this and the digital data of a multiple value using intensity distribution may be used. Moreover, the optical recording medium of this invention can also record the polarization direction of signal light. Therefore, polarization distribution of binary or a multiple value may express data.

[0151]

Moreover, in this example, the reason using a spherical-surface reference wave is for realizing volume multiplex record by the simple approach. The thick hologram described previously that volume multiplex record is possible using the hologram selectivity by whenever [incident angle / of a reference beam]. It records using a spherical-surface reference wave, and it is equivalent to changing whenever [to the hologram recorded effectually / reference beam incident angle] to move the recorded medium in the direction of a flat surface. Therefore, volume multiplex record is easily realizable by recording shifting a medium, where the optical path of signal light and a reference beam is fixed.

[0152]

Drawing 10 shows the recorded medium shift selectivity of a hologram. The ingredient which blended the polymer 2 in this invention and the binder polymer in this invention at a rate of 2 to 9 was used, and the glass cell medium of 500 micrometers of thickness was used. It turned out that it disappears when the hologram recorded by the spherical-surface reference wave moves 50-micrometer medium. When the effectual thickness of the hologram recorded from this value was computed, abbreviation coincidence was carried out with the thickness of a sensitization layer. This shows that the hologram effective in all the thickness directions of a sensitization layer is formed.

[0153]

Moreover, it is possible by moving 100 micrometers of media and recording the following hologram from an experimental result, to reproduce the hologram by which multiplex was carried out without the cross talk. The diameter of the record section corresponding to 1 page of this example is about 10mm. By recording a hologram, 100 multiplex is realizable, moving 100 micrometers. Here, although spherical-surface reference wave shift multiplex system was used, multiplex system is not restricted to this. Further, since the phase multiplex system which gave phase distribution, correlation multiplex, and the optical recording medium by this invention can also record the polarization direction of signal light, they can also realize polarization angle multiplex system.

[0154]

the line of "liquid crystallinity which is not geometrical-isomerism-ized [derivative / biphenyl] in the material for optical recording of this invention as explained above -- by introducing meso gene radical" into an ingredient, coloring matter concentration is decreased, an absorption loss is reduced, and even if it thick-film-izes material for optical recording, information is recordable covering the direction of thickness. coincidence -- the line of "liquid crystallinity -- with the orientation property, since meso gene radical" can reinforce and fix the orientation change by the light of "the optical responsibility radicals

geometrical-isomerism-ized by optical exposure", such as an azobenzene, even if it thick-film-izes material for optical recording, it can maintain high record sensibility and high diffraction efficiency. [0155]

moreover, when the side chain is combined with "rings", such as an isophthalic acid derivative fixed to the principal chain, the maneuverability of a side chain restricts by existence of the "ring" of a binding site -- having -- a liquid crystal phase -- taking -- hard -- becoming -- **** -- the configuration of a principal chain -- until [from liquid crystal] amorphous -- it is possible to control the crystallinity easily. That is, the degree of freedom of a materials design is large. Therefore, even if it thick-film-izes material for optical recording, crystallinity can be controlled, generating of a noise can be prevented and high record holdout can be maintained.

[0156]

Furthermore, it is possible to perform continuous crystalline control easily by introducing into coincidence the configuration unit which forms liquid crystallinity or a crystalline macromolecule, and the configuration part which forms the macromolecule of amorphism, and changing the ratio into the principal chain of the same molecule. Moreover, the copolymerization ratio which also increases optical induced birefringence also exists, reducing dispersion resulting from crystallinity.

Therefore, it becomes possible to realize both reduction of dispersion, and improvement in an optical induction anisotropy, and the thick-film medium excellent in record holdout can be produced.

[0157]

Moreover, the new dicarboxylic acid monomer and the new polyester for material for optical recording which embody this invention can be offered. The polyester compounded using this dicarboxylic acid monomer is useful as a binder polymer which controls coloring matter concentration. Moreover, the optical responsibility polyester compounded using this dicarboxylic acid monomer is suitable for material for optical recording, especially the material for optical recording for hologram record.

[0158]

The high sensitivity thick-film medium which realizes high diffraction efficiency can be offered using the above-mentioned material for optical recording. Therefore, it becomes possible to make it improve sharply, the mass optical recording medium of the volume multiplicity especially in hologram record can be carried out, and it can be used. Moreover, the optical recording medium in this invention can record the polarization direction of signal light. It is possible to use by this as a medium of the mass recording method using polarization record or optical mode of processing. Furthermore, it becomes possible to offer the mass optical recording regenerative apparatus using these optical recording media.

[0159]

[Effect of the Invention]

According to this invention, a new dicarboxylic acid monomer and new polyester are offered. Moreover, according to this invention, control of a coloring matter absorbed amount is possible, and the material for optical recording (a photo-responsive polymer compound, a photo-responsive polymer constituent, polyester, etc.) which can maintain high record sensibility and high diffraction efficiency, and can attain thick-film-ization by control of a coloring matter absorbed amount, and the raw material (dicarboxylic acid monomer) of those are offered. Moreover, crystalline control is possible and the material for optical recording which can maintain high record holdout, and can prevent generating of a noise, and can attain thick-film-ization by crystalline control, and its raw material are offered.

[0160]

Moreover, according to the optical recording medium of this invention, a sensitization layer can be thick-film-ized, without spoiling a recording characteristic, and the effectiveness that this realizes mass record can be acquired.

[0161]

Furthermore, according to the optical recording regenerative apparatus of this invention, the effectiveness that record and playback of mass data are attained can be acquired.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the diagram to the copolymerization ratio of a biphenyl derivative side chain of the

optical responsibility polyester which supported the biphenyl derivative in this invention showing absorption coefficient change with a wavelength of 515nm.

[Drawing 2] It is the diagram to the copolymerization ratio of a biphenyl derivative side chain of the optical recording medium which used the optical responsibility polyester which supported the biphenyl derivative in this invention showing permeability change with a wavelength of 515nm.

[Drawing 3] It is the schematic diagram showing the configuration of the optical system which records an optical anisotropy.

[Drawing 4] It is a diagram explaining the effectiveness of the biphenyl derivative in the binder polymer of this invention.

[Drawing 5] It is the schematic diagram showing the configuration of the optical system which records a hologram.

[Drawing 6] It is a diagram in comparison with the optical recording medium according the diffraction efficiency of the optical recording medium of this invention using the material for optical recording in this invention to the conventional technique.

[Drawing 7] It is a diagram in comparison with the optical recording medium according the sensibility of the optical recording medium of this invention using the material for optical recording in this invention to the conventional technique.

[Drawing 8] It is the diagram showing diffraction-efficiency change of the intensity modulation and the polarization modulation hologram in the optical recording medium of this invention using the material for optical recording in this invention.

[Drawing 9] It is the schematic diagram showing the configuration of the optical system which realizes digital holographic memory.

[Drawing 10] It is the diagram showing the medium shift selectivity of the diffracted light in the spherical-surface reference wave shift multiplex system using the optical recording medium of this invention using the material for optical recording in this invention.

[Drawing 11] It is the diagram to the copolymerization ratio of the principal chain section monomer which has ether linkage showing the situation of time amount change of birefringence change Δn .

[Drawing 12] It is the diagram showing the situation of change of birefringence change Δn to the copolymerization ratio of the principal chain section monomer which has ether linkage, and medium permeability.

[Drawing 13] It is crystalline control by copolymerization of a principal chain section monomer, and is the diagram showing that the sensibility of hologram record improved.

[Description of Notations]

10 36 Ar ion laser

16 Half Mirror

18, 42, and 58 Optical recording medium

20 He Ne Laser

30, 40, and 50 Polarization beam splitter

32, 34, and 45 Power meter

46 Solid State Laser

54 Space Optical Modulator

66 CCD Camera

[Translation done.]